UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ

INSTITUTO DE TECNOLOGIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

WELISSON DE ARAÚJO SILVA

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE SISTEMAS MULTICOMPONENTES A ALTAS PRESSÕES APLICADA A SEPARAÇÃO DE COMPOSTOS BIOATIVOS

Belém – PA

2014

WELISSON DE ARAÚJO SILVA

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE SISTEMAS MULTICOMPONENTES A ALTAS PRESSÕES APLICADA A SEPARAÇÃO DE COMPOSTOS BIOATIVOS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Pará, para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Desenvolvimento de Processos.

ORIENTADORA: Profª. Drª. Marilena Emmi Araújo

Belém – PA

2014

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

Silva, Welisson de Araújo, 1989-
Modelagem e simulação de sistemas multicomponentes a altas pressões aplicada a separação de compostos bioativos / Welisson de Araújo Silva. - 2014.

Orientadora: Marilena Emmi Araújo.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Pará, Instituto de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Belém, 2014.

1. Termodinâmica. 2. Dióxido de carbono. 3. Compostos bioativos. 4. Separação (tecnologia). 5. Extração com fluídos supercriticos. I. Título.

CDD 22. ed. 660.2969

WELISSON DE ARAÚJO SILVA

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE SISTEMAS MULTICOMPONENTES A ALTAS PRESSÕES APLICADA A SEPARAÇÃO DE COMPOSTOS BIOATIVOS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Pará, para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Desenvolvimento de Processos

BANCA EXAMINADORA

Prof[a]. Dr[a]. Marilena Emmi Araújo (FEQ/ITEC/UFPA – Orientadora)

Prof. Dr. Raul Nunes de Carvalho Júnior (FEA/ITEC/UFPA – Membro)

Prof. Dr.-Ing. Denilson Luz da Silva (FEQ/ITEC/UFPA – Membro)

Prof. Dr.-Ing. Nélio Teixeira Machado (FEQ/ITEC/UFPA – Suplente)

DEDICATÓRIA

À minha família, ao qual sempre esteve por perto incentivando e fazendo que todos os meus sonhos se tornassem possíveis.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus, pelo dom da vida e por tudo que tens me proporcionado.

Aos meus pais, Ana Lúcia de Araújo Silva e Valcimar Roberto Moreira da Silva, por todo o incentivo e ajuda e conselhos fazendo com que sempre me guiasse pelos bons caminhos.

Aos meus irmãos, Walber, Gleicianne, Paula e Walcimar por todo o incentivo, amor, compreensão, conselhos que jamais serão esquecidos.

Aos amigos-irmãos, Elinéia Castro, Alberto Takakura, Orquídea Vasconcelos, Jaqueline Moraes, Maria Sarto, Julyára Lima e Helton Lobão, aos quais sempre pude contar com a amizade e que sempre pude senti-los como meus irmãos por tudo que fazem.

Aos amigos João Vitor Lopes, Eduardo Menezes Ricardo Silva pelas valiosas ajudas neste trabalho tão árduo que sem suas ajudas ficaria bem difícil terminar (Obrigado!!!)

Aos amigos eternos que levo no peito, Isabela Anaisse, Thainá Mota, Marcos Willian, Alda Valéria, Geovana Tavares, João Silva, Natália Corrêa, Luana Sales e todos do grupo SPX forever! O muito obrigado pelos momentos de risos e de apoio e de me aturar desesperado!!!

Aos meus alunos, Mariana Brito, Andressa Pedrosa, Lucas Ferreira, Walter Aviz e por todos aqueles aos quais eu pude passar um pouco dos meus conhecimentos e que foram importantes na minha vida.

À Profª. Drª Marilena Emmi Araújo, por ter me aceitado como orientando, pelo belo trabalho que desenvolvemos e por todas correções ao qual fez eu ser o profissional que hoje sou.

Ao Prof. Dr-Ing. Nélio Teixeira Machado, por todos os ensinamentos e pela amizade que levarei para sempre.

À minha amiga Vânia Cunha, que sempre se desesperava comigo, pelas risadas, por todos os momentos tensos e engraçados que passamos no TERM@.

À todos que de alguma forma colaboraram com este trabalho, direta ou indiretamente, o meu muito obrigado.

"A imaginação é mais importante que a ciência, porque a ciência é limitada, ao passo que a imaginação abrange o mundo inteiro".

Albert Einstein

"A alegria está na luta, na tentativa, no sofrimento e não na vitória propriamente dita".

Mahatma Gandhi

RESUMO

Grandes aplicações utilizando fluidos supercríticos relacionados ao fracionamento de produtos naturais têm sido estudadas nas últimas décadas. Este trabalho teve como objetivo a modelagem termodinâmica do equilíbrio de fases de sistemas binários e multicomponentes de constituintes relacionados a indústria de óleos vegetais (ácidos graxos, triglicerídeos, esqualeno, α-tocoferol e ésteres etílicos e metílicos de ácidos graxos) com dióxido de carbono supercrítico, utilizando as equações de estado cúbicas de Soave-Redich-Kwong (SRK) e Peng-Robinson (PR) com as regras de mistura Quadrática e de Mathias-Klotz-Prausnitz, para construir uma base de dados de parâmetros de interação binária entre estes constituintes e entre estes constituintes com o dióxido de carbono, com destaque para as interações relacionadas aos compostos bioativos. As equações de PR e SRK mostraram eficiência na correlação dos dados de equilíbrio dos sistemas binários. Para a maioria dos sistemas binários o ajuste dos dados experimentais com as regras de mistura com dois parâmetros de interação binária obtiveram bons resultados e equivalentes quando comparados com as regras de mistura com três parâmetros. Para sistemas multicomponentes, quando a correlação dos dados experimentais com o programa PE, empregando ambas as equações com a regra de mistura quadrática obteve convergência, foram obtidos melhores resultados para descrição do equilíbrio de fases e para a representatividade da análise termodinâmica da separação através dos coeficientes de distribuição. Para o sistema CO_2 (1)/Ácido Oleico (2)/Ácido Linoleico (3) a predição do equilíbrio com a utilização de uma matriz de parâmetros de interação de sistemas binários se mostrou equivalente em relação ao uso de parâmetros de interação de sistemas multicomponentes. Em relação ao sistema CO_2 (1)/ Metil Miristato (2)/ Metil Palmitato (3) os resultados obtidos a partir do cálculo do equilíbrio utilizando a matriz de parâmetros de interação de sistemas binários, quanto com os parâmetros de interação do sistema multicomponente, apresentaram desvios médios semelhantes para a temperatura de 323,15K. Para o sistema CO_2 (1)/ Esqualeno (2)/ Trioleína (3)/ Ácido Oleico (4), os melhores resultados foram obtidos pela regra de mistura Quadrática com os parâmetros de interação do sistema multicomponentes. Em relação ao sistema PFAD0 (CO_2 (1)/ Ácido Oleico (2)/ Ácido Palmítico (3)/ Esqualeno (4), os resultados obtidos utilizando a matriz de parâmetros de interação de sistemas binários mostraram desvios médios abaixo de 8%. O cálculo do ELV para o sistema CO_2 (1)/ Metil Miristato(2)/ Metil Palmitato (3)/ Metil Oleato (4)/ Metil Estearato(5)

,com os programas PE2000 e EDEflash utilizando a EDE SRK com a regra de mistura Quadrática, utilizando a matriz de parâmetros de interação obtidos de sistemas binários mostraram resultados similares. Em relação ao sistemas multicomponente CO_2 (1)/ Etil Palmitato (2)/ Etil Estearato (3)/ Etil Oleato (4)/ Etil Linoleato (5) (ésteres etílicos do óleo de dendê), a predição do ELV, utilizando a matriz de parâmetros de interação dos sistemas binários, ajustados com a EDE SRK combinada com a regra de mistura Quadrática, apresentaram resultados com desvios abaixo de 4%, em ambas as fases, para a isoterma de 333,15 K.

Palavras-chave: Equilíbrio de fases, equação de estado, regras de mistura, dióxido de carbono supercrítico

ABSTRACT

Large applications using supercritical fluids related to the fractionation of natural products have been studied in recent decades. This work had as objective the thermodynamic modeling of phase equilibrium of binary and multicomponent systems of vegetable oils related compounds (fatty acids, triglycerides, squalene, α-tocopherol and methyl and ethyl esters of fatty acids) with supercritical carbon dioxide, using the cubic equations of state of Soave-Redich-Kwong (SRK) and Peng-Robinson (PR), with the Quadratic and Mathias-Klotz-Prausnitz mixing rules, to build a database of binary interaction parameters between these constituents and between these constituents with carbon dioxide, with an emphasis on the interactions related to bioactive compounds. The equations of PR and SRK showed efficiency in correlation of binary systems equilibrium data. For most binary systems experimental data fit, with the mixing rules with two binary interaction parameters, obtained good results and cash equivalents when compared with the mixing rules with three parameters. For multicomponent systems, when the experimental data were correlated with the PE program, employing both equations with quadratic mixing rule, shown convergence, best results for phase equilibrium description and the representativeness of the thermodynamic analysis of separation through the distribution coefficients were obtained. For the CO_2 (1)/(2) oleic acid/linoleic acid (3) system, the prediction of equilibrium with an interaction parameters matrix of binary systems proved equivalent in relation to the use of multicomponent systems interaction parameters. In relation to the CO_2 (1)/Methyl Myristate (2)/Methyl Palmitate (3) system the results obtained from the calculation using the interaction parameters matrix of binary systems, as with the parameters of interaction of multicomponent system, showed average deviation similar to the temperature of 323.15 K. For the CO_2 (1)/Squalene (2)/(3)/Triolein oleic acid (4) system, the best results were obtained by the Quadratic mixing rule with the multi-component system interaction parameters. In relation to the CO_2 (1)/(2) oleic acid/Palmitic acid (3)/Squalene (4) system, the results obtained using the interaction parameters matrix of binary systems showed average deviations below 8%. The calculation of the ELV for the CO_2 (1)/Methyl Myristate (2)/Methyl Palmitate (3)/Methyl Oleate (4)/Methyl Stearate (5) system, with the EDEflash and PE program with Quadratic mixture rule, using the interaction parameters matrix from binary systems showed similar results. For the CO_2 (1)/Ethyl Palmitate (2)/ Ethyl Stearate(3)/

Ethyl Oleate (4)/ Ethyl Linoleate (5) (palm oil ethyl esters) system, the prediction of the ELV with the SRK combined with Quadratic mixing rule, using the interaction parameters matrix from binary systems, presented results with deviations below 4% in both phases at 333.15 K
.Keywords: Phase equilibrium, equation of state, mixing rules, supercritical carbon dioxide.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Publicações relacionadas ao fracionamento de correntes líquidas 30

Tabela 2 – Sistemas binários de ácidos graxos com CO_2 supercrítico correlacionados na literatura. 32

Tabela 3 – Sistemas binários de ésteres metílicos com CO_2 supercrítico correlacionados na literatura. 34

Tabela 4 – Sistemas binários de ésteres etílicos com CO_2 supercrítico correlacionados na literatura.. 36

Tabela 5 – Sistemas binários de triglicerídeos com CO_2 supercrítico correlacionados na literatura. 38

Tabela 6 – Sistemas binários de componentes minoritários com CO_2 supercrítico correlacionados na literatura de componentes minoritários. 39

Tabela 7 – Equações de estado utilizadas neste trabalho 42

Tabela 8 – Métodos usados para estimar as propriedades críticas dos componentes puros (Adaptado de ARAÚJO e MEIRELES, 2000)..... 44

Tabela 9 – Sistemas binários de ácidos graxos. 46

Tabela 10 – Sistemas binários de ésteres metílicos. 47

Tabela 11 – Sistemas binários de ésteres etílicos. 47

Tabela 12 – Sistemas binários de triglicerídeos..... 48

Tabela 13 – Sistemas binários de componentes minoritários de óleos vegetais..... 48

Tabela 14 – Dados experimentais de sistemas multicomponentes estudados neste trabalho. 50

Tabela 15 – Dados experimentais de sistemas multicomponentes estudados neste trabalho. 51

Tabela 16 – Propriedades termofísicas do dióxido de carbono 52

Tabela 17 – Propriedades termofísicas dos ácidos graxos 52

Tabela 18 – Propriedades termofísicas de ésteres metílicos 53

Tabela 19 – Propriedades termofísicas de ésteres etílicos 54

Tabela 20 – Propriedades termofísicas da trioleína e componentes minoritários 54

Tabela 21 – Parâmetros de interação binária, erro médio em porcentagem molar para as fases líquidas e vapor e função objetivo para os sistemas binários do tipo CO_2/Ácidos Graxos determinados pelo programa EDEflash, empregando as EDE PR e SRK, combinada com a Regra de Mistura Quadrática 60

Tabela 22 – Parâmetros de interação binária, erro médio em porcentagem molar para as fases líquidas e vapor e função objetivo para os sistemas binários do tipo CO_2/Ácidos Graxos determinados pelo programa PE, empregando as EDE PR e SRK, combinada com a Regra de Mistura Quadrática. 61

Tabela 23 – Parâmetros de interação binária, erro médio em porcentagem molar para as fases líquidas e vapor e função objetivo para os sistemas binários do tipo CO_2/Ácidos Graxos determinados pelo programa PE, empregando as EDE PR e SRK, combinada com a Regra de Mistura MKP2 62

Tabela 24 – Parâmetros de interação binária, erro médio em porcentagem molar para as fases líquidas e vapor e função objetivo para os sistemas binários do tipo CO_2/Ácidos Graxos determinados pelo programa PE, empregando as EDE PR e SRK, combinada com a Regra de Mistura MKP3. 63

Tabela 25 – Desvios médios absolutos em porcentagem molar obtidos com a equação de estado SRK combinada com regra de mistura Quadrática 333,2K para os ácidos oleico e linoleico e a 423,2K para o ácido palmítico determinado pelo programa PE. .. 64

Tabela 26 – Parâmetros de interação binária, erro médio em porcentagem molar para as fases líquidas e vapor e função objetivo para os sistemas binários do tipo CO_2/Ésteres Metílicos determinados pelo programa EDEflash, empregando as EDE PR e SRK, combinada com a Regra de Mistura Quadrática 66

Tabela 27 – Parâmetros de interação binária, erro médio em porcentagem molar para as fases líquidas e vapor e função objetivo para os sistemas binários do tipo CO_2/ Ésteres Metílicos determinados pelo programa PE, empregando as EDE PR e SRK, combinada com a Regra Quadrática. 67

Tabela 28 – Parâmetros de interação binária, erro médio em porcentagem molar para as fases líquidas e vapor e função objetivo para os sistemas binários do tipo CO_2/ Ésteres Metílicos determinados pelo programa PE, empregando as EDE PR e SRK, combinada com a Regra de Mistura MKP2. 68

Tabela 29 – Parâmetros de interação binária, erro médio em porcentagem molar para as fases líquidas e vapor e função objetivo para os sistemas binários do tipo CO_2/ Ésteres Metílicos determinados pelo programa PE, empregando as EDE PR e SRK, combinada com a Regra de Mistura MKP3. 69

Tabela 30 – Desvios médios absolutos em porcentagem molar obtidos com a equação de estado PR combinada com regra de mistura Quadrática. 70

Tabela 31 – Parâmetros de interação binária, erro médio para as fases líquidas e vapor e função objetivo para os sistemas binários do tipo CO_2/Ésteres Etílicos determinados pelo programa EDEflash, empregando as EDE PR e SRK, combinada com a Regra de Mistura Quadrática. 72

Tabela 32 – Parâmetros de interação binária, erro médio para as fases líquidas e vapor e função objetivo para os sistemas binários do tipo CO_2/ Ésteres Etílicos determinados pelo programa PE, empregando as EDE PR e SRK, combinada com a Regra de Mistura Quadrática. 73

Tabela 33 – Parâmetros de interação binária, erro médio para as fases líquidas e vapor e função objetivo para os sistemas binários do tipo CO_2/ Ésteres Etílicos determinados pelo programa PE, empregando as EDE PR e SRK, combinada com a Regra de Mistura MKP2. 74

Tabela 34 – Parâmetros de interação binária, erro médio para as fases líquidas e vapor e função objetivo para os sistemas binários do tipo CO_2/ Ésteres Etílicos determinados pelo programa PE, empregando as EDE PR e SRK, combinada com a Regra de Mistura MKP3. 75

Tabela 35 – Desvios médios absolutos em porcentagem molar obtidos com a equação de estado PR combinada com regra de mistura Quadrática. 76

Tabela 36 – Parâmetros de interação binária, erro médio em porcentagem molar para as fases líquidas e vapor e função objetivo para os sistemas binários do tipo CO_2/Triglicerídeos determinados pelo programa EDEflash, empregando as EDE PR e SRK, combinada com a Regra de Mistura Quadrática. 78

Tabela 37 – Parâmetros de interação binária, erro médio em porcentagem molar para as fases líquidas e vapor e função objetivo para os sistemas binários do tipo CO_2/Triglicerídeos determinados pelo programa PE, empregando as EDE PR e SRK, combinada com a Regra de Mistura Quadrática. 79

Tabela 38 – Parâmetros de interação binária, erro médio para as fases líquidas e vapor e função objetivo para os sistemas binários do tipo CO_2/Triglicerídeos determinados pelo

programa PE, empregando as EDE PR e SRK, combinada com a Regra de Mistura MKP2. 79

Tabela 39 – Parâmetros de interação binária, erro médio para as fases líquidas e vapor e função objetivo para os sistemas binários do tipo CO_2/Triglicerídeos determinados pelo programa PE, empregando as EDE PR e SRK, combinada com a Regra de Mistura MKP3. 80

Tabela 40 – Desvios médios absolutos em porcentagem molar obtidos com a equação de estado SRK combinada com regra de mistura MKP3 a 333,15K determinado pelo programa PE. 81

Tabela 41 – Parâmetros de interação binária, erro médio para as fases líquidas e vapor e função objetivo para os sistemas binários do tipo CO_2/ Componentes Minoritários determinados pelo programa EDEflash, empregando as EDE PR e SRK, combinada com a Regra de Mistura Quadrática. 83

Tabela 42 – Parâmetros de interação binária, erro médio para as fases líquidas e vapor e função objetivo para os sistemas binários do tipo CO_2/ Componentes Minoritários determinados pelo programa PE, empregando as EDE PR e SRK, combinada com a Regra de Mistura Quadrática. 83

Tabela 43 – Parâmetros de interação binária, erro médio para as fases líquidas e vapor e função objetivo para os sistemas binários do tipo CO2/ Componentes Minoritários determinados pelo programa PE, empregando as EDE PR e SRK, combinada com a Regra de Mistura MKP2. 84

Tabela 44 – Parâmetros de interação binária, erro médio para as fases líquidas e gás e função objetivo para os sistemas binários do tipo CO2/ Componentes Minoritários determinados pelo programa PE, empregando as EDE PR e SRK, combinada com a Regra de Mistura MKP3 84

Tabela 45 – Desvios médios absolutos em porcentagem molar obtidos com a equação de estado PR combinada com regra de mistura Quadrática determinada pelo programa PE. 85

Tabela 46 – Parâmetros de interação binária para a correlação do sistema CO_2/Ácido Oleico/Ácido Linoleico determinado pelo programa PE empregando a equação de estado SRK com a regra de mistura Quadrática a 313,15 K. 88

Tabela 47 – Desvios médios absolutos em porcentagem molar para ambas as fases e função objetivo determinados para a correlação do sistema CO_2/Ácido Oleico/Ácido Linoleico pelo programa PE, empregando a EDE SRK com a regra de mistura Quadrática a 313,15K. 88

Tabela 48 – Parâmetros de interação binária para a correlação do sistema CO_2 (1)/Ácido Oleico (2)/Ácido Linoleico (3) determinado pelo programa PE empregando a equação de estado SRK com a regra de mistura Quadrática a 333,15 K. 89

Tabela 49 – Desvios médios absolutos em porcentagem molar para ambas as fases e função objetivo determinados para a correlação do sistema CO_2 (1)/Ácido Oleico (2)/Ácido Linoleico (3) pelo programa PE, empregando a EDE SRK com a regra de mistura Quadrática a 333,1 K. 89

Tabela 50 – Desvios médios absolutos em porcentagem molar do sistema CO_2 (1)/Ácido Oleico (2)/Ácido Linoleico (3) para ambas as fases determinadas pelo programa EDEflash, empregando a EDE SRK com a regra de mistura Quadrática a 333,15K utilizando os parâmetros de interação binária do sistema multicomponente... 90

Tabela 51 – Desvios médios absolutos em porcentagem molar do sistema CO2 (1)/Ácido Oleico (2)/Ácido Linoleico (3) para ambas as fases determinadas pelo programa EDEflash, empregando a EDE SRK com a regra de mistura Quadrática a 333,15K utilizando os parâmetros de interação binária de sistemas binários. 90

Tabela 52 – Parâmetro $\boldsymbol{kij}$ ajustado pela equação de estado SRK combinado com a regra de mistura Quadrática utilizado para o cálculo do equilíbrio de fases deste sistema multicomponente. 93

Tabela 53 – Parâmetro $\boldsymbol{lij}$ ajustado pela equação de estado SRK combinado com a regra de mistura Quadrática utilizado para o cálculo do equilíbrio de fases deste sistema multicomponente. 93

Tabela 54 – Parâmetros de interação binária para a correlação do sistema CO_2 (1)/ Metil Miristato (2)/ Metil Palmitato (3) determinado pelo programa PE empregando a equação de estado SRK com as regras de mistura MKP2 e Quadrática. 94

Tabela 55 – Desvios médios absolutos em porcentagem molar para ambas as fases e funções objetivo determinados para a correlação do sistema CO_2 (1)/ Metil Miristato (2)/ Metil Palmitato (3) pelo programa PE, empregando a EDE SRK com as regras de mistura MKP2 e Quadrática. 95

Tabela 56 – Desvios médios absolutos para ambas as fases do sistema CO_2 (1)/ Metil Miristato (2)/ Metil Palmitato (3) determinados pelo programa EDEflash, empregando a EDE SRK com a regra de mistura Quadrática utilizando os parâmetros de interação binária do sistema multicomponente e dos sistemas binários. 96

Tabela 57 – Parâmetros de interação binária para a correlação do sistema CO_2 (1)/ Esqualeno (2)/ Trioleína (3)/ Ácido Oleico (4) determinado pelo programa PE empregando a equação de estado SRK com a regra de mistura Quadrática. 100

Tabela 58 – Desvios médios absolutos para ambas as fases e funções objetivo para a correlação do sistema CO_2 (1)/ Esqualeno (2)/ Trioleína (3)/ Ácido Oleico (4) determinado pelo programa PE, empregando a EDE SRK com a regra de mistura Quadrática. 100

Tabela 59 – Desvios médios absolutos para ambas as fases do sistema CO_2 (1)/ Esqualeno (2)/ Trioleína (3)/ Ácido Oleico (4) determinados pelo programa EDEflash, empregando a EDE SRK com a regra de mistura Quadrática utilizando os parâmetros de interação binária do sistema multicomponente e de sistemas binários. 101

Tabela 60 – Coeficientes de partição experimentais e calculados através da equação de estado SRK combinada com a regra de mistura Quadrática para o sistema CO_2 (1)/ Esqualeno (2)/ Trioleína (3)/ Ácido Oleico (4) 102

Tabela 61 – Parâmetros de interação binária da correlação do sistema CO_2 (1)/ Ácido Oleico (2)/ Ácido Palmítico (3)/ Esqualeno (4) determinado pelo programa PE empregando a equação de estado SRK com a regra de mistura Quadrática. 104

Tabela 62 – Desvios médios absolutos para ambas as fases e função objetivo determinados para correlação do sistema CO_2 (1)/ Ácido Oleico (2)/ Ácido Palmítico (3)/ Esqualeno (4) pelo programa PE, empregando a EDE SRK com a regra de mistura Quadrática. 104

Tabela 63 – Desvios médios absolutos para ambas as fases determinados pela predição do ELV pelo programa EDEflash, empregando a EDE SRK com a regra de mistura Quadrática utilizando os parâmetros de interação binária do multicomponente e de sistemas binários. 105

Tabela 64 – Desvios médios absolutos para ambas as fases determinadas pela predição do ELV pelo programa EDEflash, empregando a EDE SRK com a regra de mistura Quadrática utilizando os parâmetros de interação binária de sistemas binários para o sistema PFAD2. 109

Tabela 65 – Desvios médios absolutos para ambas as fases determinadas pela predição do ELV pelo programa EDEflash, empregando a EDE SRK com a regra de mistura Quadrática utilizando os parâmetros de interação binária de sistemas binários para o sistema PFAD5. 110

Tabela 66 – Parâmetros de interação binária para a correlação do sistema CO_2 (1)/ Esqualeno (2)/ Metil Oleato (3) determinado pelo programa PE empregando a equação de estado SRK com as regras de mistura MKP3, MKP2 e Quadrática. 113

Tabela 67 – Desvios médios absolutos para ambas as fases e funções objetivo determinados para a correlação do sistema CO_2 (1)/ Esqualeno (2)/ Metil Oleato (3)

pelo programa PE, empregando a EDE SRK com as regras de mistura MKP3, MKP2 e Quadrática. 114

Tabela 68 – Desvios médios absolutos para ambas as fases determinadas pela predição do ELV pelo programa EDEflash, empregando a EDE SRK com a regra de mistura Quadrática utilizando os parâmetros de interação binária do multicomponente e de sistemas binários. 114

Tabela 69 – Parâmetros de interação binária para a correlação do sistema CO_2 (1)/Esqualeno (2)/Ácido Oleico (3) determinado pelo programa PE empregando as equações de estado SRK e PR conforme metodologia mencionada anteriormente. 119

Tabela 70 – Desvios médios absolutos para ambas as fases e funções objetivo para a correlação do sistema CO_2 (1)/Esqualeno (2)/Ácido Oleico (3) determinado pelo programa PE, empregando as EDEs SRK e PR com as regras de mistura MKP2 e Quadrática. 120

Tabela 71 – Desvios médios absolutos para ambas as fases determinadas pela predição do ELV pelo programa EDEflash, empregando a EDE SRK com a regra de mistura Quadrática utilizando os parâmetros de interação binária do multicomponente e de sistemas binários. 121

Tabela 72 – Parâmetro $\boldsymbol{kij}$ ajustado pela equação de estado SRK combinado com a regra de mistura Quadrática utilizado para o cálculo do equilíbrio de fases deste sistema multicomponente. 126

Tabela 73 – Parâmetro $\boldsymbol{lij}$ ajustado pela equação de estado SRK combinado com a regra de mistura Quadrática utilizado para o cálculo do equilíbrio de fases deste sistema multicomponente. 126

Tabela 74 – Desvios médios absolutos em porcentagem mássica para ambas as fases para o cálculo do ELV utilizando a equação de estado SRK com a regra de mistura Quadrática com o auxílio do programa PE. 127

Tabela 75 – Desvios médios absolutos em porcentagem mássica para ambas as fases para o cálculo do ELV utilizando a equação de estado SRK com a regra de mistura Quadrática com o auxílio do programa EDEflash. 127

Tabela 76 – Equilíbrio Líquido-Gás Experimental dos Sistemas Pseudo-binários (em fração em massa de CO_2) 128

Tabela 77 – Composição das Fases Líquida e Gás do Sistema Multicomponente Ésteres Etílicos de Óleo de Dendê/CO2 (em base livre de CO2). 129

Tabela 78 – Composição das Fases Líquida e Gás do Sistema Multicomponente Ésteres Etílicos de Óleo de Murumuru/CO2 (em base livre de CO_2)..... 129

Tabela 79 – Propriedades Termofísicas das Substâncias Puras e Pseudo puras 130

Tabela 80 – Composição das Fases Líquida e Vapor do Sistema Multicomponente Ésteres Etílicos de Óleo de Dendê/CO2 normatizados para a mistura modelo Etil Palmitato (2)/ Etil Estearato (3)/ Etil Oleato (4)/ Etil Linoleato (5)(em base livre de CO2) a 333,15 K. 130

Tabela 81 – Composição das Fases Líquida e Vapor do Sistema Multicomponente Ésteres Etílicos de Óleo de Dendê/CO2 normatizados para a mistura modelo Etil Palmitato (2)/ Etil Estearato (3)/ Etil Oleato (4)/ Etil Linoleato (5)(em base livre de CO2) a 353,15 K. 131

Tabela 82 – Composição das Fases Líquida e Vapor do Sistema Multicomponente Ésteres Etílicos de Óleo de Murumuru/CO2 normatizados para a mistura modelo Etil Laurato (2)/ Etil Miristato (3)/ Etil Estearato (4)/ Etil Oleato (5) (em base livre de CO2) a 333,15 K. 131

Tabela 83 – Parâmetro $\boldsymbol{kij}$ ajustado pela equação de estado SRK combinado com a regra de mistura Quadrática utilizado para o cálculo do equilíbrio de fases dos sistemas multicomponentes dos Ésteres de Etílicos do Óleo de Palma a 333,15K e 353,15K... 132

Tabela 84 – Parâmetro $\boldsymbol{lij}$ ajustado pela equação de estado SRK combinado com a regra de mistura Quadrática utilizado para o cálculo do equilíbrio de fases dos sistemas multicomponentes dos Ésteres de Etílicos do Óleo de Palma a 333,15K e 353,15K... 132

Tabela 85 – Parâmetro $\boldsymbol{kij}$ ajustado pela equação de estado SRK combinado com a regra de mistura Quadrática utilizado para o cálculo do equilíbrio de fases do sistema multicomponente dos Ésteres de Etílicos do Óleo de Murumuru a 333,15K. 133

Tabela 86 – Parâmetro $\boldsymbol{lij}$ ajustado pela equação de estado SRK combinado com a regra de mistura Quadrática utilizado para o cálculo do equilíbrio de fases do sistema multicomponente dos Ésteres de Etílicos do Óleo de Murumuru a 333,15K. 133

Tabela 87 – Parâmetros de Interação dos Sistemas Pseudo-binários para a Equação de Soave-Redlich-Kwong 134

Tabela 88 – Desvios médios absolutos em porcentagem mássica dos sistemas multicomponentes dos ésteres etílicos de óleo de dendê/CO2 para a mistura modelo CO_2 (1)/ Etil Palmitato (2)/ Etil Estearato (3)/ Etil Oleato (4)/ Etil Linoleato (5) 135

Tabela 89 – Desvios médios absolutos em porcentagem mássica do sistema multicomponente dos ésteres etílicos de óleo de murumuru/CO2 para a mistura modelo CO_2 (1)/ Etil Laurato (2)/ Etil Miristato (3)/ Etil Estearato (4)/ Etil Oleato (5)..... 135

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Diagrama *PT* de uma substância pura (adaptado de ZEMANSKY et al, 1981) 29

Figura 2 – Equações de estado, regras de mistura e software utilizados para ajustar os parâmetros de interação binária. 55

Figura 3 – Equilíbrio líquido-vapor predito com a equação SRK combinada com as regras QUAD, MKP2 e MKP3 para o sistema CO_2/ Ác. Palmítico a 423,2K no PE..... 65

Figura 4 – Equilíbrio líquido-vapor predito com a equação PR combinada com as regras QUAD, MKP2 e MKP3 para o sistema CO_2/ Metil Palmitato a 323,15K no PE.71

Figura 5 – Equilíbrio líquido-vapor predito com a equação PR combinada com as regras QUAD, MKP2 e MKP3 para o sistema CO_2/ Etil Caproato a 323,15K no PE ... 77

Figura 6 – Equilíbrio líquido-vapor predito com a equação PR combinada com as regras QUAD, MKP2 e MKP3 para o sistema CO2/Trioleína a 313K no PE. 82

Figura 7 – Equilíbrio líquido-vapor predito com a equação PR combinada com as regras QUAD, MKP2 e MKP3 para o sistema CO2/α-Tocoferol a 313,15K no PE..... 86

Figura 8 – Equilíbrio Líquido-Vapor para o sistema CO2 (1)/ Ácido Oleico (2)/ Ácido Linoleico (3) a 333,15K 91

Figura 9 – Coeficiente de Distribuição calculado em base livre de solvente. K'i dos pseudo componentes do Ácido Oleico + Ácido Linoleico/CO_2 na isoterma 333,15 K determinados pelo PE..... 92

Figura 10 – Equilíbrio Líquido-Vapor para o sistema CO_2 (1)/ Metil Miristato (2)/ Metil Palmitato (3) calculada pela EDE SRK e regra de mistura Quadrática no PE a 323,15K. 97

Figura 11 – Volatilidade relativa do sistema CO_2 – metil miristato – metil palmitato em função da pressão para a mistura $\boldsymbol{xMMxMM + xMP = 0,625}$ a 40°C e 50°C. 98

Figura 12 – Equilíbrio Líquido-Vapor para o sistema PFAD0 para EDE SRK e regra de mistura Quadrática a 333K..... 106

Figura 13 – Coeficiente de distribuição calculado em base livre de solvente. K'i dos pseudo componentes do sistema Ácido Oleico + Ácido Palmítico +Esqualeno/CO2 na isoterma 333 K correlacionado pelo programa PE. 107

Figura 14 – Equilíbrio Líquido-Vapor para o sistema PFAD2 para EDE SRK e regra de mistura Quadrática a 373K. 111

Figura 15 – Equilíbrio Líquido-Vapor para o sistema PFAD5 para EDE SRK e regra de mistura Quadrática a 373K 112

Figura 16 – Equilíbrio Líquido-Vapor para o sistema CO_2 (1)/ Esqualeno (2)/ Metil Oleato (3) correlacionado no PE a 313,2 K 115

Figura 17 – Equilíbrio Líquido-Vapor para o sistema CO_2 (1)/ Esqualeno (2)/ Metil Oleato (3) predito o ELV no EDEflash a 313,2 K 116

Figura 18 – Coeficiente de distribuição calculado em base livre de solvente. K'i dos pseudo componentes do sistema Esqualeno + Metil Oleato/CO2 na isoterma 313,2 K obtidos pela correlação no PE. 117

Figura 19 – Equilíbrio Líquido-Vapor para o sistema CO_2 (1)/ Esqualeno (2)/ Ácido Oleico (3) correlacionado no PE com a EDE PR combinada com a regra de mistura Quadrática a 333,2K 122

Figura 20 – Equilíbrio Líquido-Vapor para o sistema CO_2 (1)/ Esqualeno (2)/ Ácido Oleico (3) utilizando a EDE SRK combinada com a regra de mistura Quadrática a 333,2K 123

Figura 21 – Coeficiente de distribuição calculado em base livre de solvente. K'i dos pseudo componentes do sistema Esqualeno + Ácido Oleico/CO_2 correlacionado no PE na isoterma 333,2 K. 124

Figura 22 – Equilíbrio Líquido-Vapor calculado pela EDE SRK combinada com a regra de mistura Quadrática para o sistema pseudo-binário e multicomponente dos ésteres etílicos do óleo de palma a 333,15K. 136

Figura 23 – Equilíbrio Líquido-Vapor calculado pela EDE SRK combinada com a regra de mistura Quadrática para o sistema pseudo-binário e multicomponente dos ésteres etílicos do óleo de palma a 353,15K 137

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

$a = a_m = a_{ij}$	Parâmetro atrativo da equação de estado
$b = b_m = b_{ij}$	Parâmetro repulsivo da equação de estado
f_i^l, f_i^v	Fugacidade do componente i na fase líquida e vapor
K_i	Coeficiente de distribuição
$k_{ij}, l_{ij}, \lambda_{ij}$	Parâmetros de interação binária
P_c	Pressão crítica
T_c	Temperatura crítica
T_b	Temperatura de ebulição
ω	Fator acêntrico
$\Delta x, \Delta w_x$	Erro médio absoluto percentual da fase líquida
$\Delta y, \Delta w_y$	Erro médio absoluto percentual da fase vapor
Z	Fator de compressibilidade
φ_i^α	Coeficiente de fugacidade da espécie i nas fases líquida e gasosa
EDE	Equação de estado
ELV	Equilíbrio Líquido-Vapor
PR	Equação de estado de Peng-Robinson
SRK	Equação de estado de Soave- Redlich-Kwong
MKP3	Regra de mistura de Mathias-Klotz-Prausnitz utilizando os três parâmetros de interação binária
MKP2	Regra de mistura de Mathias-Klotz-Prausnitz utilizando dois parâmetros de interação binária (k_{ij}, λ_{ij})
QUAD	Regra de mistura Quadrática

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS 12
LISTA DE FIGURAS 21
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS 23
1. INTRODUÇÃO 26
2. OBJETIVOS 28
2.1 OBJETIVO GERAL 28
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS 28
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 29
3.1 FLUIDOS SUPERCRÍTICOS 29
3.2 MATÉRIAS PRIMAS 30
3.3 DADOS DE EQUILÍBRIOS DE SISTEMAS BINÁRIOS 31
3.4 EQUILÍBRIO DE FASES 40
3.4.1 Equações de Estado Cúbicas 41
3.4.2 Regras de Mistura 42
4.3 Propriedades Termofísicas de Componentes Puros 44
3.4.4 Estimativa dos Parâmetros de Interação Binária 45
4 MÉTODOS E PROCEDIMENTOS 46
4.1 CORRELAÇÃO DE DADOS DE EQUILÍBRIO DE FASES 46
4.1.1 Dados Experimentais de Sistemas Binários 46
4.1.2 Dados Experimentais de Sistemas Multicomponentes 48
4.2 PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS DE SUBSTÂNCIAS PURAS 52
4.3 REGRESSÃO DE DADOS DE EQUILÍBRIO DE FASES 55
4.4 ANÁLISE TERMODINÂMICA DA SEPARAÇÃO 56
4.4.1 Determinação dos Coeficientes de Distribuição 57
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES 59
5.1 CORRELAÇÃO DE EQUILÍBRIO DE FASES DE SISTEMAS BINÁRIOS 59
5.1.1 CO_2/ Ácidos Graxos 59
5.1.2 CO_2/ Ésteres Metílicos 65
5.1.3 CO_2/Ésteres Etílicos 71
5.1.4 CO_2/Triglicerídeos 77

5.1.5 CO_2/Componentes Minoritários de Óleos Vegetais 82
5.2. EQUILÍBRIO DE FASES DE SISTEMAS MULTICOMPONENTES 87
5.2.1 Sistema CO_2 (1) /Ácido Oleico (2) /Ácido Linoleico (3) 87
5.2.2 Sistema CO_2 (1)/ Metil Miristato (2)/Metil Palmitato(3) 93
5.2.3 Sistema CO_2 (1)/Esqualeno (2)/Trioleína (3)/Ácido Oleico (4) 99
5.2.4 Sistema CO_2 (1)/ Ácido Oleico (2)/ Ácido Palmítico (3)/ Esqualeno (4) (PFAD0) 103
5.2.5 Sistema CO_2 (1)/ Ácido Palmítico (2)/ Ácido Oleico (3)/ Ácido Linoleico (4)/ Esqualeno (5)/ α-Tocoferol (6) (PFAD2/PFAD5) 108
5.2.6 Sistema CO_2 (1)/Esqualeno (2)/Metil Oleato (3) 112
5.2.7 Sistema CO_2 (1)/Esqualeno (2)/ Ácido Oleico (3) 118
5.2.8 Sistema CO_2 (1)/ Metil Miristato (2)/ Metil Palmitato (3)/ Metil Oleato (4)/ Metil Estearato (5) 125
5.2.9 Sistemas CO_2/Ésteres Etílicos do Óleo de Palma e CO_2/ Ésteres Etílicos do Óleo de Murumuru 128
6 CONCLUSÕES 138
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 139

1. INTRODUÇÃO

A utilização de fluido supercrítico, em processos de extração, se mostra extremamente atrativa para a indústria química, de alimentos e farmacêutica, principalmente por proporcionar a obtenção de produtos com baixa toxicidade e que, quando comparados aos produtos obtidos por técnicas convencionais, apresentam qualidade superior.

As aplicações da tecnologia empregando dióxido de carbono pressurizado tem se ampliado de forma considerável, principalmente onde técnicas convencionais mostraram pouca eficiência, tais como: fracionamento de misturas de ácidos graxos e de rejeitos da indústria de óleos vegetais, extração seletiva de carotenóides de óleos vegetais, substituição de solventes orgânicos tradicionais em importantes reações industriais, transesterificação enzimática de óleos vegetais empregando o dióxido de carbono como meio de reação e agente de separação simultaneamente e concentração de tocoferóis de destilados da desodorização associada à transesterificação em meio básico (STOLDT e BRUNNER, 1998; MACHADO e BRUNNER, 2000; GAST et al., 2004; GAST et al., 2005; CHUANG e BRUNNER, 2006).

O conhecimento da tecnologia supercrítica sob o enfoque de diversas áreas de estudo é de vital importância para o sucesso das mais diversas aplicações deste tipo de tecnologia. Isto inclui aspectos fundamentais sobre a transferência de massa e a termodinâmica do equilíbrio de fases. O equilíbrio de fases termodinâmico determina os limites para a transferência de massa entre diferentes fases as quais estão envolvidos em diversos processos.

Em unidades de extração/separação em condições supercríticas, os custos de investimentos são diretamente influenciados pela precisão das informações relacionadas com as propriedades físicas, propriedades de transporte, e a precisão das relações termodinâmicas e de transferência de massa utilizadas. (BRUNNER, 1994; ARAÚJO, 1997; SOLÓRZANO, 2004). Dados experimentais de equilíbrio de fases e a correlação destes empregando pacotes computacionais representam as ferramentas fundamentais que permitirão um profundo entendimento da natureza dos fluidos envolvidos no estado supercrítico (VARGENS, 2011).

Os estudos de viabilidade econômica destes processos requerem além de dados experimentais, o projeto e estudos aprofundados de otimização. Desta forma, os simuladores comerciais apresentam-se como a opção, pois podem reproduzir com

grande fidelidade os processos industriais, baseados nos modelos rigorosos de transferência de calor e massa e de equilíbrio de fases, que descrevem as diversas operações unitárias da engenharia química, comprovados na literatura através de inúmeras aplicações, principalmente na indústria de petróleo e gás natural. (DHAR et al., 2009; MUÑOZ et al., 2006; HAYPEK et al., 2000; SANT'ANNA et al., 2005; MARQUINI, et al., 2006; DARWISH et al., 2004).

As equações de estado cúbicas são os modelos termodinâmicos mais utilizados pelos simuladores de processos para o cálculo do equilíbrio de fases a altas pressões, apresentando uma ampla aplicabilidade para a determinação das propriedades de mistura. O conhecimento dos dados de equilíbrio de fases é de fundamental importância para projetos de extração, uma vez que fornece a base para a análise termodinâmica da separação (MACHADO & BRUNNER, 2012; GAST et al 2005). Devido a pouca disponibilidade de dados experimentais na literatura, as equações de estado podem ser utilizadas para avaliar propriedades importantes tanto para substâncias puras quanto para misturas, dentre elas densidade das fases liquida e vapor, entalpia, entropia, pressão de vapor, propriedades críticas de mistura, cálculos de equilíbrio líquido-vapor, líquido–líquido, sólido-líquido e em condições supercríticas (WEI E SADUS, 2000).

Frente à importância que o equilíbrio de fases representa para o projeto e a otimização das diversas aplicações da tecnologia de extração/separação em condições supercríticas e da importância desta para, dentre outras, a indústria química, este trabalho teve como objetivo principal realizar a modelagem termodinâmica do equilíbrio de fases de sistemas binários e multicomponentes de constituintes relacionados a indústria de óleos vegetais com dióxido de carbono supercrítico, utilizando as equações de estado cúbicas de Soave-Redich-Kwong e Peng-Robinson com diferentes regras de mistura, para construir uma base de dados de parâmetros de interação binária entre estes constituintes e entre estes constituintes com o dióxido de carbono, com destaque para as interações relacionadas aos compostos bioativos, a fim de contribuir para o processos de refino e fracionamento de óleos vegetais empregando a tecnologia supercrítica.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Modelagem termodinâmica do equilíbrio de fases de sistemas binários e multicomponentes de constituintes relacionados à indústria de óleos vegetais com dióxido de carbono supercrítico, utilizando as equações de estado cúbicas de Soave-Redich-Kwong e Peng-Robinson com diferentes regras de mistura, para construir uma base de dados de parâmetros de interação binária entre estes constituintes e entre estes constituintes com o dióxido de carbono, com destaque para as interações relacionadas aos compostos bioativos

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Estudo sistemático da capacidade de correlação de dados experimentais de equilíbrio de fases publicados na literatura, de sistemas binários e multicomponentes relacionados a óleos vegetais (ácidos graxos, triglicerídeos, esqualeno, α-tocoferol e ésteres de ácidos graxos) com CO_2 supercrítico.
- ✓ Elaboração de uma base de dados de parâmetros de interação binária de sistemas binários, ternários e multicomponentes de constituintes de óleos vegetais.
- ✓ Avaliação da capacidade de correlação de dados de equilíbrio de fases das equações de estado Soave-Redlich-Kwong e Peng-Robinson com as regras de mistura Quadrática e de Mathias-Klotz-Prausnitz com dois e três parâmetros de interação binária.
- ✓ Avaliação da capacidade de predição do equilíbrio líquido-vapor de sistemas multicomponentes empregando as equações de estado Soave-Redlich-Kwong e Peng-Robinson com a regra de mistura Quadrática.
- ✓ Realizar a análise da separação em um único estágio a partir dos dados de equilíbrio líquido-vapor dos sistemas multicomponentes preditos.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 FLUIDOS SUPERCRÍTICOS

Um fluido supercrítico é um fluido que se encontra acima da temperatura e pressão críticas e tem difusividade comparável à de um gás e capacidade de solubilização comparável à de líquidos (GARLAPATI, 2010).

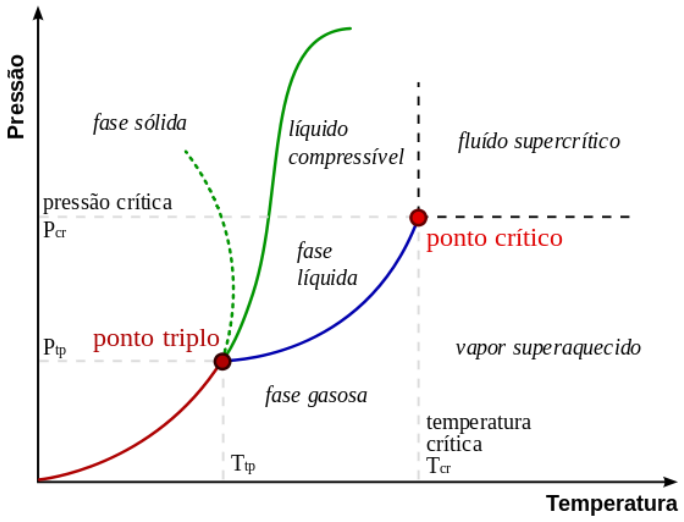

Figura 1 – Diagrama *PT* de uma substância pura (adaptado de ZEMANSKY et al, 1981)

Considerando que as propriedades dos fluidos supercríticos sejam bem conhecidas, porém ainda são pouco exploradas para aplicações industriais. A densidade de um fluido supercrítico puro pode ser facilmente modificada por pequenas variações de pressão e temperatura. Em muitos casos, a despressurização diminui drasticamente a temperatura devido ao efeito Joule-Thomson, que resulta sobre o comportamento das fases que pode ser a base de muitas aplicações práticas. A viscosidade de um fluido supercrítico é muito baixa, mas pode aumentar com a temperatura e sua tensão superficial é essencialmente inexistente. Sua difusividade é alta, o que em combinação com a baixa viscosidade induz a interessantes fenômenos de transporte em fases condensadas (BRUNNER, 2010).

AZMIR ET AL (2013), HERRERO ET AL (2013), LI ET AL (2013), BRUNNER (2010), HERRERO ET AL (2010), MENDIOLA ET AL (2007), REVERCHON & DE MARCO (2006) revisaram sobre a importância do uso de fluidos supercríticos como uma tecnologia limpa e suas várias aplicações na área de extração supercrítica, como extração de

óleos essenciais, extração de compostos bioativos de óleos vegetais como tocoferóis, β-caroteno, esqualeno, extração de ácidos graxos além de processos de desacidificação e desodorização de óleos vegetais e desterpenação de óleos essenciais . A Tabela 1 mostra de forma geral algumas publicações encontradas na literatura relacionadas ao fracionamento de correntes líquidas.

Tabela 1 – Publicações relacionadas ao fracionamento de correntes líquidas

Aplicações	Autor (es)
Extração de tocoferóis	MACHADO e BRUNNER (1997) GAST (2005) CHUANG (2006) FORNARI et al (2007, 2008) FORNARI (2009) BRUNNER (2009)
Extração de esqualeno	CHUANG (2006) FORNARI et al. (2007, 2008) BRUNNER (2009)
Extração de ácidos graxos	MACHADO e BRUNNER (1997) MACHADO e BRUNNER (2012)
Desacidificação de óleos vegetais	BRUNNER (2009)
Fracionamentos de ésteres de ácidos graxos	BRUNNER (2009)
Desterpenação e/ou fracionamento de óleos essenciais	COSTA (2004) BRUNNER (2009)

3.2 MATÉRIAS PRIMAS

O interesse na busca de compostos bioativos de origem natural tem surgido nas últimas décadas, impulsionado pelo aumento de inúmeros estudos que demonstram a eficácia de tais compostos contra várias doenças (HERRERO, 2013). Diferentes fontes de compostos bioativos foram estudadas: plantas, subprodutos agrícolas e de produtos marinhos que estão entre as mais promissoras. Alguns antioxidantes vegetais, derivados de frutos e vegetais, já

foram associados ao menor risco coronariopatias e câncer (KRIS-ETHERTON 2002; HOOPER, 2008). Compostos oriundos de fontes marinhas têm um grande potencial, considerando principalmente a sua enorme diversidade, suas estruturas químicas únicas e, por vezes, a sua capacidade de funcionar como biorreatores naturais, favorecendo a síntese de compostos de alto valor agregado, dependendo das condições de cultivo ou de biotecnologia (HERRERO, 2013).

Desde o final dos anos 1970, os fluidos supercríticos têm sido uma das formas limpas utilizadas para isolar produtos naturais, mas por um longo tempo aplicado apenas a poucos produtos. Atualmente, o desenvolvimento de processos e equipamentos está começando a compensar e as indústrias estão cada vez mais interessadas em técnicas empregando o fluido supercrítico (BRUNNER, 2005). Este interesse também reflete na grande quantidade de estudos que tratam de extração utilizando o fluido supercrítico publicado nos últimos anos, mas não só do ponto de vista da produção, mas também como técnicas de preparo de amostras capazes de contribuir para dos requisitos como desenvolvimento mais rápido, mais eficiente, mais barato, de alto rendimento e metodologias analíticas mais limpas (HERRERO, 2013). Além disso, as aplicações industriais têm experimentado um forte desenvolvimento desde 1990 em termos de patentes (SHÜTZ, 2007).

3.3 DADOS DE EQUILÍBRIOS DE SISTEMAS BINÁRIOS

Equilíbrio de fases de sistemas binários a respeito de constituintes de óleos vegetais tem sido medido e correlacionados com diversas equações de estado combinadas com as regras de mistura. As Tabelas 2 a 6 mostram os vários sistemas binários de constituintes de óleos vegetais que foram medidos e correlacionados.

Tabela 2 – Sistemas binários de ácidos graxos com CO_2 supercrítico correlacionados na literatura.

Sistemas $CO_2 - X$	Referência	Dados Experimentais		Correlação	
		T (K)	P (bar)	EDE	Regra de Mistura
Ác. Oleico	ZOU et al. (1990)	313,15 – 333,15	70 – 290	RK	PR
	GUO et al. (1998)	Dados experimentais da literatura (a) correlacionados		PR	QUAD
	ARAÚJO E MEIRELES (2000)				MKP3
	VARGENS (2011)	Os dados experimentais foram citados da literatura (b)		PR	QUAD
					MKP3
	SILVA et al. (2013)	Os dados experimentais foram citados da literatura (a)		SRK	MKP2
				PR	QUAD
				SRK	
Ác. Linoleico	ZOU et al. (1990)	313,15 – 333,15	70 – 290	RK	PR
	GUO et al. (1998)	Os dados experimentais foram citados da literatura (a)		PR	QUAD
	ARAÚJO E MEIRELES (2000)			PR	MKP3
	VARGENS (2011)	Os dados experimentais foram citados da literatura (a)		SRK	QUAD
	SILVA et al. (2013)	Os dados experimentais foram citados da literatura (a)		PR	MKP3
				SRK	MKP2
					QUAD

(a) ZOU et al (1990); (b) YU et al (1992); (c) BARATH et al (1993); (d) YAU et al (1990)

Tabela 2 – Continuação

Sistemas $CO_2 - X$	Referência	Dados Experimentais		Correlação	
		T (K)	P (bar)	EDE	Regra de Mistura
Ác. Palmítico	BARATH et al. (1993)	353,15 – 373,15	130 – 310	PR	QUAD
	GUO et al. (1998)	Os dados experimentais foram citados da literatura (c)		PR	QUAD
	ARAÚJO E MEIRELES (2000)			PR	MKP3
	VARGENS (2011)	Os dados experimentais foram citados da literatura (d)		SRK	QUAD
	SILVA et al. (2013)	Os dados experimentais foram citados da literatura (d)		PR	MKP3
				SRK	MKP2
					QUAD
Ác. Lauríco	BARATH et al. (1993)	333,15 – 353,15	25 – 280	PR	QUAD
	GUO et al. (1998)	Os dados experimentais foram citados da literatura (c)		PR	QUAD
	ARAUJO E MEIRELES (2000)				

(a) ZOU et al (1990); (b) YU et al (1992); (c) BARATH et al (1993); (d) YAU et al (1990)

Tabela 3 – Sistemas binários de ésteres metílicos com CO_2 supercrítico correlacionados na literatura.

Sistemas $CO_2 - X$	Referência	Dados Experimentais		Correlação	
		T (K)	P (bar)	EDE	Regra de Mistura
Metil Oleato	INOMATA et al. (1989)	313,15 – 343,15	20 – 160	PR	QUAD
	ZOU et al. (1990)	313,15 – 333,15	40 – 180	RK	PR
	GUO et al. (1998)	Os dados experimentais foram citados da literatura (a)		PR	QUAD
	CRAMPON et al. (1999)	313,15 – 333,15	10 – 180	PR modificada	QUAD
			50 – 230	SRK	AS
	ARAÚJO E MEIRELES (2000)	313,15 – 353,15		PR	QUAD
	FANG et al. (2004)				
	PENA et al. (2006)	Os dados experimentais foram citados da literatura (b)			
Metil Linoleato	ZOU et al. (1990)	313,15 – 333,15	38 – 203	RK	PR
	GUO et al. (1998)	Os dados experimentais foram citados da literatura (c)		PR	QUAD
	ARAÚJO E MEIRELES (2000)				
	PENA et al. (2006)	Os dados experimentais foram citados da literatura (c)		PR	QUAD
Metil Estearato	INOMATA et al. (1989)	313,15 – 343,15	10 - 160	PR	QUAD
	GUO et al. (1998)	Os dados experimentais foram citados da literatura (a)		PR	QUAD
	ARAÚJO E MEIRELES (2000)			PR	QUAD
	PENA et al. (2006)	Os dados experimentais foram citados da literatura (a)			

(a) INOMATA et al (1989); (b) FANG et al (2004); (c) ZOU et al (1990)

Tabela 3 – Continuação

Sistemas $CO_2 - X$	Referência	Dados Experimentais		Correlação	
		T (K)	P (bar)	EDE	Regra de Mistura
Metil Palmitato	INOMATA et al. (1989)	313,15 – 343,15	10 – 160	PR	QUAD
	GUO et al. (1998)	Os dados experimentais foram citados da literatura (a)		PR	QUAD
	ARAÚJO E M,EIRELES (2000)			PR	QUAD
	PENA et al. (2006)	Os dados experimentais foram citados da literatura (a)			
Metil Miristato	INOMATA et al. (1989)	313,15 – 343,15	10 – 160	PR	QUAD
	GUO et al. (1998)	Os dados experimentais foram citados da literatura (a)		PR	QUAD
	ARAÚJO E MEIRELES (2000)			PR	QUAD
	PENA et al. (2006)	Os dados experimentais foram citados da literatura (a)			

(a) INOMATA et al (1989); (b) FANG et al (2004); (c) ZOU et al (1990)

Tabela 4 – Sistemas binários de ésteres etílicos com CO_2 supercrítico correlacionados na literatura.

Sistemas $CO_2 - X$	Referência	Dados Experimentais		Correlação	
		T (K)	P (bar)	EDE	Regra de Mistura
Etil Oleato	BARATH et al. (1989)	313,15 – 333,15	10 – 190	PR	QUAD
	GUO et al. (1998)	Os dados experimentais foram citados da literatura (a)		PR	QUAD
	PENA et al. (2006)	Os dados experimentais foram citados da literatura (a)		PR	QUAD
	SILVA et al. (2013)	Os dados experimentais foram citados da literatura (a)		PR	QUAD
				SRK	MKP3
Etil Linoleato	BARATH et al. (1989)	313,15 – 333,15	19 – 170	PR	QUAD
	GUO et al. (1998)	Os dados experimentais foram citados da literatura (a)		PR	QUAD
	PENA et al. (2006)	Os dados experimentais foram citados da literatura (a)		PR	QUAD
	SILVA et al. (2013)	Os dados experimentais foram citados da literatura (a)		PR	QUAD
				SRK	MKP3
Etil Palmitato	CRAMPON et al. (1999)	313,15 – 333,15	18 – 110	PR modificada	QUAD
	PENA et al. (2006)	Os dados experimentais foram citados da literatura (b)		PR	QUAD

(a) BARATH et al. (1989); (b) CRAPON et al. (1999)

Tabela 4 – Continuação

Sistemas $CO_2 - X$	Referência	Dados Experimentais		Correlação	
		T (K)	P (bar)	EDE	Regra de Mistura
Etil Estearato	BARATH et al. (1989)	313,15 – 333,15	14 – 183	PR	QUAD
	GUO et al. (1998)	Os dados experimentais foram citados da literatura (a)		PR	QUAD
	CRAMPON et al (1999)	313,15 – 333,15	16 – 94	PR modificada	QUAD
	PENA et al. (2006)	Os dados experimentais foram citados da literatura (a)		PR	QUAD
Etil Caproato	HWU et al. (2004)	308,2 – 328,2	16 – 93	PR SRK PR PR	QUAD PR HV
Etil Caprilato	HWU et al. (2004)	308,2 – 328,2	16 – 93	PR SRK PR	QUAD PR HV
Etil Caprato	HWU et al. (2004)	308,2 – 328,2	16 – 93	PR SRK PR	QUAD PR HV

(a) BARATH et al. (1989); (b) CRAMPON et al. (1999)

Tabela 5 – Sistemas binários de triglicerídeos com CO_2 supercrítico correlacionados na literatura.

Sistemas $CO_2 - X$	Referência	Dados Experimentais		Correlação	
		T (K)	P (bar)	EDE	Regra de Mistura
Trioleína	BARATH et al. (1992)	313,15 – 333,15	150 – 310	-	-
	WEBER et al. (1999)	333 – 353	200 – 500	RK-Aspen	QUAD
				SRK	MKP2
	CHEN et al. (2000)	313 – 333	100 – 180	-	-
	VARGENS (2011)	Os dados experimentais foram citados da literatura (a)		PR	QUAD
				SRK	MKP3
Tripalmitina	BARATH et al. (1993)	333,15 – 353,15	53 – 250	PR	QUAD
	WEBER et al. (1999)	333 – 353	100 – 500	RK Aspen	QUAD
				SRK	MKP2
	VARGENS (2011)	Os dados experimentais foram citados da literatura (a)		PR	QUAD
					MKP3
Triestearina	WEBER et al. (1999)	333 – 353	200 – 500	RK Aspen	QUAD
				SRK	MKP2
	VARGENS (2011)	Os dados experimentais foram citados da literatura (a)		PR	QUAD
				SRK	MKP3

(a) WEBER et al (1999)

Tabela 6 – Sistemas binários de componentes minoritários com CO_2 supercrítico correlacionados na literatura de componentes minoritários.

Sistemas $CO_2 - X$	Referência	Dados Experimentais		Correlação	
		T (K)	P (bar)	EDE	Regra de Mistura
Esqualeno	BRUNNER et al. (2009)	313, 15 – 373,15	100 – 295	SRK	MKP2
	HERNANDÉZ et al. (2010)	313 – 333	100 – 350	GC-EoS	-
	VARGENS (2011)	Os dados experimentais foram citados da literatura (a)		SRK PR	QUAD MKP3
	SILVA et al. (2013)	Os dados experimentais foram citados da literatura (b)		PR SRK	QUAD MKP3
α-Tocoferol	CHEN et al. (2000)	313 – 333	98 – 178	-	-
	FANG et al. (2004)	313,15 – 353,15	55 – 300	PR SRK	QUAD PR AS
	VARGENS (2011)	Os dados experimentais foram citados da literatura (c)		PR SRK	QUAD MKP3
	SILVA et al. (2013)	Os dados experimentais foram citados da literatura (c)		PR SRK	QUAD MKP3

(a) BRUNNER et al. (2009); (b) SAURE et al. (1996); (c) FANG et al. (2004)

3.4 EQUILÍBRIO DE FASES

O conhecimento de dados de equilíbrio de fases é de fundamental importância para o projeto de processos de separação como a destilação, uma vez que fornece a base para a análise termodinâmica da separação. Dados de equilíbrio de fases fornecem informações sobre solubilidades (especialmente da fase gasosa), capacidade de solvente, composição das fases existentes, coeficientes de distribuição e seletividade (MACHADO, 1998).

O cálculo do equilíbrio de fases a altas pressões está usualmente baseado na aplicação de equações de estado do tipo cúbica, assim uma única equação é utilizada para representar todas as fases coexistentes. Do ponto de vista termodinâmico, está é uma abordagem mais forte proporcionando uma representação uniforme das propriedades termodinâmicas. É aplicável a uma grande faixa de temperatura e pressão e também possibilita o cálculo de várias outras propriedades, além do equilíbrio de fases. (ARAÙJO, 1997).

A condição de equilíbrio liquido-vapor é fornecida pela igualdade dos potenciais químicos em ambas as fases a uma dada temperatura e pressão, que através do formalismo termodinâmico chega-se a igualdade das fugacidades da espécie i.

$$f_i^l = f_i^v \tag{1}$$

A condição para o equilíbrio líquido-vapor aplicando uma equação de estado para ambas as fases é dada por:

$$\varphi_i^l x_i = \varphi_i^v y_i \tag{2}$$

Onde os coeficientes de fugacidade são calculados através da seguinte relação termodinâmica:

$$ln\varphi_i^\alpha = -\frac{1}{RT}\int_\infty^{V_\alpha}\left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j} - \frac{RT}{V}\right]dV - lnZ_m^\alpha \tag{3}$$

Onde α representa a fase a ser calculada, V o volume total e n_i o número de moles do componente i. O coeficiente de fugacidade φ^{α} é obtido a partir da equação de estado, representado por P na equação (3).

3.4.1 Equações de Estado Cúbicas

A mais de um século atrás, quando van der Waals propôs a primeira versão de sua célebre equação de estado, muitas modificações tem sido propostas na literatura para melhorar as previsões das propriedades volumétricas, termodinâmicas e de equilíbrio de fases (VALDERRAMA, 2003).

Várias equações de estado têm sido propostas na literatura, mas para cálculos práticos em engenharia, somente as equações modificadas do tipo van der Waals, como as equações de Soave-Redlich-Kwong e Peng-Robinson são normalmente utilizadas (MACHADO, 1998).

As equações SRK e PR são as mais populares equações cubicas usadas atualmente em pesquisa, simulações e otimizações no qual as propriedades termodinâmicas e de equilíbrio líquido vapor são necessárias. Essas duas equações de estado tem sido consideradas para todos os tipos de cálculo, desde simples estimativas de propriedades volumétricas e pressão de vapor de fluidos puros à descrições de sistemas multicomponentes. No geral, todas essas modificações não contribuíram para qualquer grande desenvolvimento até o inicio de 1980 com a chamada equação de estado de três parâmetros e desenvolvimento de novas regras de mistura. No entanto, muitos pacotes de simulação de processos como o AspenPlus®, ChemCAD, Hysim, PRO/II incluem as equações SRK e PR entre as opções termodinâmicas (VALDERRAMA, 2003).

Neste trabalho, foram abordadas apenas as equações de Soave-Redlich-Kwong e Peng-Robinson que apresentam maior interesse em modelagem e simulação de processos de separação de correntes líquidas. A Tabela 2 a seguir expõe as equações de estado utilizadas neste estudo.

Tabela 7 – Equações de estado utilizadas neste trabalho

	SRK (1972)	PR (1976)
$Equação\ de\ Estado$	$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)}$ (4)	$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)+b(V-b)}$ (5)
$a(T)$	$a(T_c) \cdot \alpha(T_r, \omega)$ (6)	
$a(T_c)$	$\frac{0{,}42747 R^2 T_c^2}{P_c}$ (7)	$\frac{0{,}45724 R^2 T_c^2}{P_c}$ (8)
$\alpha(T_r, \omega)$	$\left\{1 + k_m \left[1 - (T_r)^{1/2}\right]\right\}^2$ (9)	
k_m	$0{,}480 + 1{,}574\omega - 0{,}176\omega^2$ (10)	$0{,}3746 + 1{,}54226\omega - 0{,}2699\omega^2$ (11)
b	$0{,}08664 \frac{RT_c}{P_c}$ (12)	$0{,}07780 \frac{RT_c}{P_c}$ (13)

3.4.2 Regras de Mistura

Muitas combinações entre as equações de estado cúbicas e regras de mistura têm sido empregadas e apresentadas na literatura. Estas incluíram diferentes aplicações e modificações das equações PR e SRK com regras de mistura como van der Waals, Panagiotopoulos-Reid, Kwak-Mansoori, Huron-Vidal, Kurihara *et al*, Wong-Sandler e Mathias-Klotz-Prausnitz, entre outras (CABALERO, 1992), para obter representações precisas do equilíbrio de fases em misturas fortemente polares, misturas associadas e outros sistemas muito complexos. Estas abordagens, incluem o uso de múltiplos parâmetros de interação na regra de mistura quadrática (KWAK *et al*, 1968; TREBBLE, 1988), a introdução do conceito de composição local, a conexão entre a energia livre de Gibbs em excesso e as equações de estado e o uso de regras de mistura não quadráticas (PANAGIOTOPOULOS, 1985).

Até os últimos anos muitas das aplicações das equações de estado para misturas consideram o uso das regras de misturas clássicas. Um parâmetro de interação tem sido introduzido no parâmetro a das equações do tipo van der Waals para melhorar predições

das propriedades de mistura (ZUDKEVITCH, 1970). Tem sido reconhecido, no entanto, que, mesmo com a utilização de parâmetros de interação, as regras de mistura de van der Waals de um parâmetro não fornecem resultados precisos para sistemas complexos (ADACHI, 1985; SHIBATA, 1989).

Neste trabalho foram consideradas duas regras de mistura quadráticas na composição que apresentam bons resultados para representação de misturas multicomponentes, a regra de mistura de van der Waals e de Mathias-Klotz-Prausnitz que estão definidas abaixo.

a. Regra de Mistura Quadrática ou de Van der Waals

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \tag{14}$$

$$b = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \tag{15}$$

Onde:

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j}\left(1 - k_{ij}\right) \tag{16}$$

$$b_{ij} = \frac{1}{2}\left(b_i + b_j\right)\left(1 - l_{ij}\right) \tag{17}$$

b. Regra de Mistura de Mathias-Klotz-Prausnitz

$$a = \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} x_i x_j \sqrt{a_i a_j}\left(1 - k_{ij}^{MKP}\right) + \sum_{i=1}^{N} x_i \left(\sum_{j=1}^{N} x_j \left(\sqrt{a_i a_j} \lambda_{ij}^{MKP}\right)^{\frac{1}{3}} \right)^3 \tag{18}$$

$$b = \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} x_i x_j \frac{b_i + b_j}{2} (1 - l_{ij}^{MKP}) \tag{19}$$

No presente trabalho, esta regra de mistura foi considerada em duas abordagens: utilizando os três parâmetros de interação, k_{ij}, l_{ij}, λ_{ij}, como a própria regra sugere e a literatura afirma que quantos mais parâmetros melhor a representação e, com dois

parâmetros, k_{ij}, l_{ij}, pois simulares de processos modernos com o AspenPlus® incluem esta regra entre seus pacotes termodinâmicos.

4.3 Propriedades Termofísicas de Componentes Puros

Com o intuito de calcular o equilíbrio líquido vapor de misturas multicomponentes através da utilização de equações de estado, a escolha de um método de predição é necessária para calcular propriedades críticas, pois muitos produtos naturais degradam antes de alcançar a temperatura crítica e, por consequência a previsão de dados críticos de componentes puros têm uma grande dependência do método (MACHADO, 1998).

Existem vários métodos disponíveis na literatura para estimar propriedades críticas de componentes puros. Uma extensa revisão dos principais métodos de estimativa de propriedades de componentes puros foi feita por CARVALHO JR. (2000) e, estão expostos na Tabela 3.

Tabela 8 – Métodos usados para estimar as propriedades críticas dos componentes puros (Adaptado de ARAÚJO e MEIRELES, 2000).

Propriedade	Métodos	Informação Necessária
T_b	Joback & Reid (1987), Dohrn (1992), Constantinou & Gani (1994)	Estrutura química
T_c e P_c	Ambrose (1979), Joback & Reid (1987), Somayajulu(1989), Dohrn (1992), Constantinou & Gani (1994), Lydersen (1979), Fedors(1986)*	T_b
ω	Lee-Kesler (1975) Tu (1994) Constantinou & Gani (1995) Dohrn (1992)	T_b, T_c, P_c P^{sat} Estrutura Química T_b, T_c, P_c

*Apenas T_c.

Neste trabalho foram utilizados apenas os métodos descritos por CONSTANTINOU e GANI (1994) e CONSTANTINOU, GANI e O'CONNEL (1995) para estimar as propriedades termofísicas de compostos termosensíveis, quando estes não estão disponíveis na literatura.

3.4.4 Estimativa dos Parâmetros de Interação Binária

Os parâmetros de interação binária são determinados com o uso de pacotes computacionais, os quais possibilitam o ajuste dos dados experimentais à equação de estado escolhida com as respectivas regras de mistura.

O parâmetro de interação binária ótimo é aquele que minimiza o erro na predição de todas as propriedades termodinâmicas. Na prática é necessário escolher em quais as propriedades termodinâmicas se deseja minimizar o erro, baseado na escolha do procedimento computacional de cálculo. Este erro mínimo é definido através de uma função das variáveis termodinâmicas escolhidas, chamada de função objetivo. Os parâmetros devem ser, portanto, o resultado do melhor ajuste aos dados experimentais de equilíbrio de fases através da equação de estado (AZEVEDO, 2009).

Neste trabalho, os programas computacionais EDEflash (ARAÚJO, 1997; ARAÚJO e MEIRELES, 2001; ARAÚJO *et al.*, 2006) e PE (Pfhol et al., 2000), desenvolvidos em plataforma para Windows foram utilizados para fazer o ajuste dos dados experimentais de equilíbrio para a determinação dos parâmetros de interação binária. Em ambos os programas, o procedimento de cálculo de equilíbrio de fases é o algoritmo P-T flash, usando o método simplex modificado de Nelder e Mead (1965), aplicando como minimização de uma função objetivo de acordo com o tipo de dados experimentais de ELV correlacionados. O uso desses pacotes computacionais agrega a termodinâmica aplicada diversas opções de correlações e modelos a serem empregados.

4 MÉTODOS E PROCEDIMENTOS

4.1 CORRELAÇÃO DE DADOS DE EQUILÍBRIO DE FASES

4.1.1 Dados Experimentais de Sistemas Binários

A pesquisa bibliográfica descrita nas Tabelas 4 a 8 representam os dados experimentais dos sistemas de equilíbrio de fases correlacionados neste trabalho. Os dados binários de equilíbrio $CO_2 - X$ são importantes para a modelagem de sistemas multicomponentes, pois ajudam a prever o comportamento da separação de tais sistemas e entender o comportamento da extração de componentes importantes em produtos naturais.

Tabela 9 – Sistemas binários de ácidos graxos.

Sistemas + CO_2	Faixa de Temperatura (K)	Faixa de Pressão (bar)	Número de Pontos Experimentais	Referência
Ác. Oleico	313,15 – 333,15	70 – 290	6	ZOU et al.(1990)
Ác. Linoleico	313,15 – 333.15	60 – 280	6	ZOU et al. (1990)
Ác. Palmítico	373,2 – 473,2	10 – 50	5	YAU et al. (1992)
Ác. Láurico	373,2 – 473,2	10 – 50	5	YAU et al. (1992)

Tabela 10 – Sistemas binários de ésteres metílicos.

Sistemas + CO_2	Faixa de Temperatura (K)	Faixa de Pressão (bar)	Número de Pontos Experimentais	Referência
Metil Oleato	313,15 – 353,15	50 – 220	8	FANG et al. (2004)
	313,15 – 333,15	40 – 190	6	ZOU et al. (1990)
Metil Linoleato	313 – 333	50 – 180	12	CHANG et al. (2005)
	313,15 – 333,15	38 – 203	7	ZOU et al. (1990)
Metil Estearato	313,15 – 343,15	10 – 160	5	INOMATA et al. (1989)
Metil Palmitato	313,15 – 343,15	10 – 160	4	INOMATA et al. (1989)
Metil Miristato	313,15 – 343,15	10 – 160	5	INOMATA et al. (1989)

Tabela 11 – Sistemas binários de ésteres etílicos.

Sistemas + CO_2	Faixa de Temperatura (K)	Faixa de Pressão (bar)	Número de Pontos Experimentais	Referência
Etil Oleato	313,15 – 333,15	14 – 180	9	BARATH et al.(1989)
Etil Linoleato	313,15 – 333,15	14 – 180	9	BARATH et al.(1989)
Etil Palmitato	313,15 – 333,15	91 – 110	13	CRAMPON et al. (1999)
Etil Estearato	313,15 – 333,15	14 – 180	9	BARATH et al.(1989)
Etil Caproato	308,2 – 328,2	16 - 92	8	HWU et al. (2004)
Etil Caprilato	308,2 – 328,2	16 - 92	8	HWU (2004)
Etil Caprato	308,2 – 328,2	16 - 92	8	HWU (2004)

Tabela 12 – Sistemas binários de triglicerídeos.

Sistemas + CO_2	Faixa de Temperatura (K)	Faixa de Pressão (bar)	Número de Pontos Experimentais	Referência
Trioleína	313 – 333	100 – 245	10	CHEN et al. (2000) WEBER et al. (1999)
Tripalmitina	333 – 353	200 – 500	4	WEBER et al. (1999)
Triestearina	333 – 353	200 – 500	5	WEBER et al. (1999)

Tabela 13 – Sistemas binários de componentes minoritários de óleos vegetais.

Sistemas + CO_2	Faixa de Temperatura (K)	Faixa de Pressão (bar)	Número de Pontos Experimentais	Referência
Esqualeno	313 – 333	100 – 350	6	HERNADÉZ et al. (2010)
	315,15 – 373,15	100 – 300	4	BRUNNER et al. (2009)
α-Tocoferol	313,15 – 353,15	85 – 300	7	FANG et al. (2004)

4.1.2 Dados Experimentais de Sistemas Multicomponentes

Diante da necessidade de se representar o fracionamento de correntes líquidas para obtenção de compostos bioativos através de simuladores de processos, o uso de parâmetros de interação binária da mistura complexa são essenciais para a representação do sistema. Vários estudos foram feitos a respeito de sistemas multicomponentes, nos quais a maioria são dados experimentais medidos, e outros medidos e correlacionados com as equações de estado e regras de mistura utilizadas neste estudo, dependendo da complexidade do sistema

multicomponente. As Tabelas 14 e 15 apresentam os sistemas multicomponentes que foram estudados neste trabalho.

Tabela 14 – Dados experimentais de sistemas multicomponentes estudados neste trabalho.

Sistemas $CO_2 - X$	Referência	Dados Experimentais		Correlação	
		T (K)	P (bar)	EDE	Regra de Mistura
Ác. Oleico/Ác. Linoleico	ZOU et al. (1990)				
Metil Miristato/Metil Palmitato	LOCKEMANN (1994)	313,15	70	-	-
		313,15	80	-	-
Esqualeno/Trioleína/Ác. Oleico (mistura modelo do óleo de oliva extra virgem comercial)	SIMÕES e BRUNNER (1996)	338	215	-	-
		353	212	-	-
		353	261	-	-
Ác. Oleico/ Ác. Palmítico/ Esqualeno (PFAD0)	MACHADO (1998)	333	200	-	-
		333	230	-	-
Ác. Oleico/ Ác. Palmítico/ Ác. Linoleico/ Esqualeno/ α-Tocoferol (PFAD2/ PFAD5)	MACHADO (1998)	333	200	-	-
		333	230	-	-

Tabela 15 – Dados experimentais de sistemas multicomponentes estudados neste trabalho.

Sistemas $CO_2 - X$	Referência	Dados Experimentais		Correlação	
		T (K)	P (bar)	EDE	Regra de Mistura
Esqualeno/Metil Oleato (mistura modelo do destilado da desodorização do processo de refino do óleo de oliva)	RUIVO *et al.* (2004)	313,2	111,5	SRK	MKP3
		313,2	130,9	SRK	MKP3
Esqualeno/Ác. Oleico (mistura obtida do resíduo do processo de refino do azeite)	RUIVO *et al.* (2007)	333,2	140	PR	QUAD
		333,2	180	PR	QUAD
		333,2	220	PR	QUAD
Etil Miristato/Etil Palmitato/ Etil Estearato/Etil Oleato/ Etil Linoleato (óleo de palma e murumuru transesterificados)	AZEVEDO (2009)	313,15	80	-	-
		313,15	100	-	-
		313,15	120	-	-
		313,15	140	-	-

4.2 PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS DE SUBSTÂNCIAS PURAS

Para que um projeto de processo de extração com fluido supercrítico seja elaborado com sucesso são necessários modelos termodinâmicos que ajustem bem as medidas experimentais de equilíbrio de fases e os represente com fidelidade (VARGENS, 2011).

Os métodos de Constantinou e Gani (1994) e Constantinou, Gani e O'Connel (1995) foram os métodos utilizados neste trabalho para estimar as propriedades críticas e fator acêntrico dos componentes correlacionados, quando este não foram publicado pelo autor do dados experimentais.

Visando comparar os dados calculados com dados experimentais do equilíbrio líquido vapor dos sistemas estudados, as tabelas a seguir mostram as propriedades termofísicas utilizadas nas diferentes publicações dos dados experimentais de equilíbrio de fases empregadas neste trabalho.

Tabela 16 – Propriedades termofísicas do dióxido de carbono

SUBSTÂNCIA	M (g/mol)	$T_b(K)$	$T_c(K)$	$P_c(bar)$	ω	CAS
CO_2 REID et al. (1987)	44	194,6	304,1	73,8	0,225	124-38-9

Tabela 17 – Propriedades termofísicas dos ácidos graxos

SUBSTÂNCIA	M (g/mol)	$T_b(K)$	$T_c(K)$	$P_c(bar)$	ω	CAS
Ác. Oleico ZOU et al. (1990)	282,47	626,81[a]	852,4	13,88	1,0787	112-80-1
Ác. Linoleico ZOU et al. (1990)	280,6	626,79	851,75	14,14	1,0928	60-33-3
Ác. Palmítico YAU et al. (1992)	256	608,47	780	15,1	1,175	57-10-3

a – valor predito por Constatinou e Gani (1994)

Tabela 18 – Propriedades termofísicas de ésteres metílicos

SUBSTÂNCIA	M (g/mol)	$T_b(K)$	$T_c(K)$	$P_c(bar)$	ω	CAS
Metil Oleato FANG et al. (2004)	296,5	604,8	770,9	11,5	0,680	112-62-9
Metil Linoleato CHANG et al. (2005)	294,5	700,7	875,31	11,62	0,9869	112-62-0
Metil Estearato INOMATA et al. (1989)	298,5	612,9	758,3	12,45	1,124	112-61-8
Metil Palmitato INOMATA et al. (1989)	270,45	588,2	735,9	13,71	1,064	112-39-0
Metil Miristato INOMATA et al. (1989)	242,4	563,1	715,4	15,24	0,969	124-10-7

Tabela 19 – Propriedades termofísicas de ésteres etílicos

SUBSTÂNCIA	M (g/mol)	$T_b(K)$	$T_c(K)$	$P_c(bar)$	ω	CAS
Etil Oleato BARATH et al. (1989)	310,5	631,4	782	12,1	0,992	111-62-6
Etil Linoleato BARATH et al. (1989)	308,5	630,8	783,7	12,64	1,082	544-35-4
Etil Palmitato CRAMPON et al. (1999)	284,5	609,59	765,18	13,152	0,869	628-97-7
Etil Estearato BARATH et al. (1989)	312,5	594,3	761,8	16,17	0,887	111-61-5
Etil Caproato HWU et al. (2004)	144,2	445,91	611,62	25,48	0,555	123-66-0
Etil Caprilato HWU et al. (2004)	172,26	484,55	648,64	21,18	0,653	106-32-1
Etil Caprato HWU et al. (2004)	200,32	517,04	680,82	17,88	0,742	110-38-3

Tabela 20 – Propriedades termofísicas da trioleína e componentes minoritários

SUBSTÂNCIA	M (g/mol)	$T_b(K)$	$T_c(K)$	$P_c(bar)$	ω	CAS
Trioleína	885[a]	825,55[a]	946,32[a]	3,34[a]	2,311[a]	122-32-7
Esqualeno	411[a]	674,4[a]	782,13[a]	11,12[a]	1,908[a]	7683-64-9
α-Tocoferol FANG et al. (2004)	430,7	974	1020	13,7	0,6165	59-02-9

a – valor calculado por Constatinou e Gani (1994)

4.3 REGRESSÃO DE DADOS DE EQUILÍBRIO DE FASES

A regressão dos dados de equilíbrio líquido vapor de dados experimentais da literatura foi feita a fim de se obter os parâmetros de interação binária utilizando os programas computacionais EDEflash e PE 2000. Em ambos os programas foram utilizadas as equações de estado de Soave-Redlich-Kwong e Peng-Robinson com diferentes regras de mistura como mostra a figura 2.

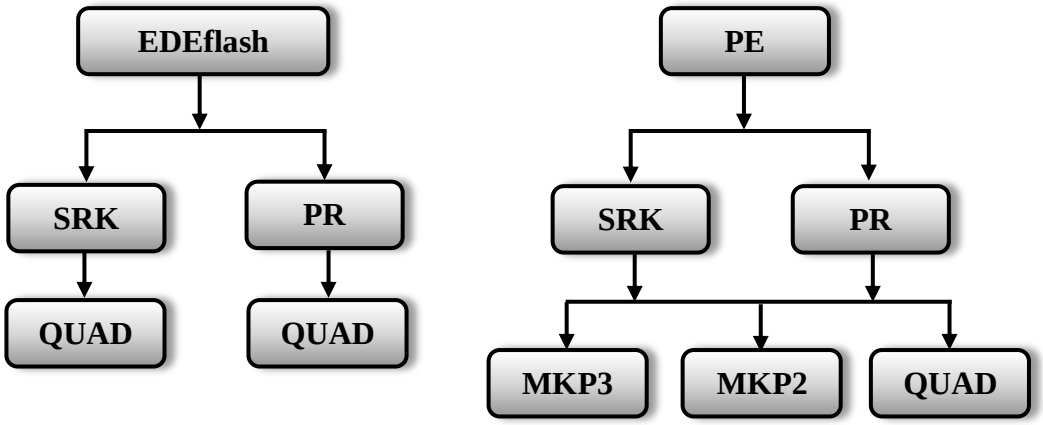

Figura 2 – Equações de estado, regras de mistura e software utilizados para ajustar os parâmetros de interação binária.

Ambos os programas utilizam o algoritmo P-T-Flash e o método simplex modificado de Nelder e Mead (1965) ajustando os parâmetros de interação binária através da minimização da função objetivo relativa ao quadrado que, dependendo dos dados experimentais podem ser expressas pelas equações (25) quando os dados experimentais de equilíbrio são de ambas as fases e, por (26) quando os dados experimentais são apenas da fase vapor.

$$F.O = \sum_{j=1}^{n}\sum_{i=1}^{2}\left[\left(\frac{x^c(i) - x^e(i)}{x^e(i)}\right)^2 + \left(\frac{y^c(i) - y^e(i)}{y^e(i)}\right)^2\right]_j \tag{25}$$

$$F.O = \sum_{j=1}^{n}\sum_{i=1}^{2}\left[\left(\frac{y^c(i) - y^e(i)}{y^e(i)}\right)^2\right]_j \tag{26}$$

O erro médio absoluto foi calculado para ambas as fases com a finalidade de verificar qual a melhor equação de estado e regra de mistura que melhor representa o sistema analisado, seja ele binário ou multicomponente. As equações para o cálculo do erro médio absoluto estão descritas abaixo por (27) e (28).

$$\Delta x = \frac{1}{n}\sum_{i}|x_i^c - x_i^e| \tag{27}$$

$$\Delta y = \frac{1}{n}\sum_{i}|y_i^c - y_i^e| \tag{28}$$

4.4 ANÁLISE TERMODINÂMICA DA SEPARAÇÃO

Neste trabalho a simulação da separação em um único estágio de correntes líquidas de produtos e subprodutos da indústria de óleos vegetais, utilizando dióxido de carbono supercrítico como solvente, foi realizada a partir da modelagem termodinâmica com as equações de estado cúbicas SRK e PR e com as regras de mistura Quadrática e de Mathias-Klotz-Prausnitz.

A análise termodinâmicas da separação de diferentes sistemas foram aplicadas aos sistemas listados na Tabela 4 utilizando os programas computacionais PE 2000 e EDEflash. O procedimento de cálculo interno do programa exige que sejam dadas as estimativas iniciais para os parâmetros de interação binária, após o sistema ser cadastrado. No presente estudo, as estimativas iniciais para sistemas binários foram aleatórias, mas para as misturas foi utilizada a base de parâmetros binários que obtiveram os melhores resultados como “estimativa” inicial.

O programa PE 2000 além de utilizar uma gama de equações de estado e regras de mistura, apresenta limitações quando as misturas que contêm mais de três componentes no qual o procedimento interno se torna mais complicado e também quando os componentes da mistura apresentam temperaturas de ebulição muito próximas que dificultam e/ou inviabilizam a convergência dos sistemas multicomponentes estudados.

O programa EDEflash apresenta similaridades com o PE 2000 para o cálculo de parâmetros de interação binária de sistemas binários, no qual após ser feito o cadastro do sistema a ser estudado é dada uma estimativa inicial para os parâmetros de interação binária, que neste caso também foi aleatório neste estudo. Para as equações de estado SRK e PR, o

programa disponibiliza apenas duas regras de mistura, a qual o presente estudo avaliou apenas a quadrática.

Em se tratando de misturas multicomponentes, o EDEflash apresenta a limitação de apenas calcular o equilíbrio líquido vapor, dado que sejam fornecidos os parâmetros de interação binária para a alimentar a matriz de parâmetros. Fora essa limitação, este programa pode calcular o equilíbrio líquido vapor de misturas mais complexas que o PE 2000 não consegue simular.

Neste trabalho, os sistemas multicomponentes estudados foram analisados utilizando principalmente a equação de estado SRK e com as regras de mistura quadrática e de Mathias-Klotz-Prausnitz com dois parâmetros (MKP2), $k_{ij}\ e\ \lambda_{ij}$, pois simuladores comercias de processos como o Aspen Hysys® possuem pacotes termodinâmicos que englobam a equação de estado SRK com as regras de misturas descritas que possibilitam a simulação de plantas de processos que trabalhem com extração de correntes líquidas a fim de otimizar a simulação.

4.4.1 Determinação dos Coeficientes de Distribuição

A simulação da separação em um único estágio consiste na análise termodinâmica do comportamento dos constituintes da mistura multicomponente nas fases em equilíbrio e é obtido através da determinação dos coeficientes de distribuição de cada constituinte do sistema, em base livre de CO_2, de acordo com as seguintes equações:

$$x_i = \frac{\frac{w_{x_i}}{M_i}}{\sum_i \frac{w_{x_i}}{M_i}} \tag{29}$$

$$y_i = \frac{\frac{w_{y_i}}{M_i}}{\sum_i \frac{w_{y_i}}{M_i}} \tag{30}$$

$$x_i' = \frac{x_i}{\left(1 - x_{CO_2}\right)} \tag{31}$$

$$y_i' = \frac{y_i}{\left(1 - y_{CO_2}\right)} \tag{32}$$

$$K_i = \frac{y_i'}{x_i'} \tag{33}$$

Onde x_i e y_i representam as frações molares da espécie i nas fases líquidas e vapor, respectivamente.

M_i é a massa molar do componente i.

w_{x_i} e w_{y_i}as frações em massa da espécie i nas fases líquidas e vapor, respectivamente.

x_i' e y_i' as frações molares da espécie i nas fases líquidas e vapor em base livre de CO_2.

K_i é o coeficiente de distribuição da espécie i.

O coeficiente de distribuição K_i indica se o componente i da mistura possui maior ou menor tendência de se enriquecer na fase vapor ou líquida. Quando $K_i > 1$, o componente é enriquecido preferencialmente no extrato e para $K_i < 1$ no rafinado (MACHADO, 1998).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nos próximos itens serão apresentados e discutidos, em sequência, os resultados acerca do estudo realizado sobre o fracionamento de óleos vegetais, que envolvem a correlação dos dados experimentais de sistemas binários e multicomponentes de constituintes dos óleos vegetais em CO_2 supercrítico, predição do equilíbrio líquido-vapor de sistemas multicomponentes e análise da separação desses sistemas em um único estágio.

5.1 CORRELAÇÃO DE EQUILÍBRIO DE FASES DE SISTEMAS BINÁRIOS

Nas Tabelas 21 a 40 estão apresentados os parâmetros de interação binária para cada tipo de equação de estado e regra de mistura, de acordo com o programa utilizado no ajuste, e os desvios médios absolutos em porcentagem molar para cada fase e a função objetivo.

5.1.1 CO_2/ Ácidos Graxos

As Tabelas 21 a Tabela 24 apresentam os parâmetros de interação binária, a função objetivo e os valores do erro médio absoluto em porcentagem molar para cada fase de cada sistema binário, de acordo com a equação de estado cúbica, regras de mistura e programa empregado, para sistemas binários do tipo CO_2/Ácidos Graxos.

Tabela 21 – Parâmetros de interação binária, erro médio em porcentagem molar para as fases líquidas e vapor e função objetivo para os sistemas binários do tipo CO_2/Ácidos Graxos determinados pelo programa EDEflash, empregando as EDE PR e SRK, combinada com a Regra de Mistura Quadrática

Sistema: CO_2 +	T (K)	Peng-Robinson					Soave-Redlich-Kwong				
		k_{ij}	l_{ij}	Δx	Δy	F.O.	k_{ij}	l_{ij}	Δx	Δy	F.O.
Ácido Oleico	313,15	0,05400	-0,03010	2,437	0,160	1,34252	0,05813	-0,03190	3,118	0,184	1,6079
	333,15	0,05725	-0,01044	4,988	0,309	2,95004	0,05907	-0,01207	5,836	0.346	3,2899
Ácido Linoleico	313,15	0,05383	-0,01315	8,6257	0,3365	2,33733	0,0562	0,01242	10,5801	0,5263	2,6800
	333,15	0,05329	0,00379	6,3211	0,4305	3,991941	0,05382	0,0020	6,8187	0,4494	4,3300
Ácido Láurico	423,2	0,80120	0,25009	7,969	0,010	0,50531	0,57349	0,16919	2,365	0,006	0,5165
	473,2	0,14360	0,03952	0,917	0,064	0,02998	0,38822	0,12089	0,794	0,008	0,0899
Ácido Palmítico	423,2	-0,37241	-0,11846	3,101	0,004	0,69991	-0,40410	-0,12163	3,421	0,008	2,1106
	473,2	0,49110	0,12161	1,435	0,016	0,47205	0,21840	0,04786	0,796	0,023	0,7414

Tabela 22 – Parâmetros de interação binária, erro médio em porcentagem molar para as fases líquidas e vapor e função objetivo para os sistemas binários do tipo CO_2/Ácidos Graxos determinados pelo programa PE, empregando as EDE PR e SRK, combinada com a Regra de Mistura Quadrática.

Sistema: CO_2 +	T (K)	Peng-Robinson					Soave-Redlich-Kwong				
		k_{ij}	l_{ij}	Δx	Δy	F.O.	k_{ij}	l_{ij}	Δx	Δy	F.O.
Ácido Oleico	313,15	0,08967	-0,02685	17,289	0,674	3,0475	0,2290	0,0975	15,019	0,891	3,2144
	333,15	0,06898	-0,00675	4,121	0,254	2,33615	0,07041	-0,0119	4,9	0,296	2,4001
Ácido Linoleico	313,15	0,15108	0,07125	10,447	0,844	3,02128	0,14100	-0,00004	23,134	0,840	3,4871
	333,15	0,12946	0,01676	14,949	0,727	3,07180	0,06715	-0,00512	7,223	0,412	2,2515
Ácido Láurico	423,2	0,79761	0,24897	2,932	0,006	1,78282	0,57398	0,16875	2,363	0,006	1,7928
	473,2	0,38899	0,12005	1,332	0,020	1,15760	0,14787	0,03887	0,794	0,008	0,8798
Ácido Palmítico	423,2	0,09863	0,01803	1,269	0,009	2,49539	0,14832	0,03357	1,001	0,011	2,8264
	473,2	0,21368	0,04894	0,924	0,015	2,24476	0,15487	0,03089	0,686	0,022	1,9815

Tabela 23 – Parâmetros de interação binária, erro médio em porcentagem molar para as fases líquidas e vapor e função objetivo para os sistemas binários do tipo CO_2/Ácidos Graxos determinados pelo programa PE, empregando as EDE PR e SRK, combinada com a Regra de Mistura MKP2

Sistema: CO_2 +	T (K)	Peng-Robinson					Soave-Redlich-Kwong				
		k_{ij}	λ_{ij}	Δx	Δy	F.O.	k_{ij}	λ_{ij}	Δx	Δy	F.O.
Ácido Oleico	313,15	0,10750	-0,63009	13,717	0,786	3,02750	-0,14047	-0,61332	12,110	0,890	3,1279
	333,15	0,10787	0,06568	4,242	0,254	2,34781	0,09707	0,04529	4,864	0,303	2,4056
Ácido Linoleico	313,15	0,10597	0,02438	11,045	0,677	2,83156	0,14100	-0,00052	23,167	0,840	3,4888
	333,15	0,05959	-0,01530	5,669	0,360	2,51690	0,08905	0,03201	6,604	6,074	2,5767
Ácido Láurico	423,2	0,31969	-0,27848	7,380	0,010	2,93219	0,06671	0,05065	2,653	0,012	3,4062
	473,2	0,14487	-0,42016	1,400	0,020	1,17827	0,06250	-0,14432	0,804	0,008	0,8872
Ácido Palmítico	423,2	-0,05456	0,51146	3,098	0,004	1,98670	0,01292	0,10950	0,927	0,011	2,7286
	473,2	0,26885	-0,24892	15,740	0,015	2,12954	0,02909	0,11342	1,003	0,022	2,3011

Tabela 24 – Parâmetros de interação binária, erro médio em porcentagem molar para as fases líquidas e vapor e função objetivo para os sistemas binários do tipo CO_2/Ácidos Graxos determinados pelo programa PE, empregando as EDE PR e SRK, combinada com a Regra de Mistura MKP3.

Sistema: CO_2 +	T (K)	Peng-Robinson						Soave-Redlich-Kwong					
		k_{ij}	l_{ij}	λ_{ij}	Δx	Δy	F.O.	k_{ij}	l_{ij}	λ_{ij}	Δx	Δy	F.O.
Ácido oleico	313,15	0,12652	0,01034	0,01634	13,609	0,804	3,04497	0,11234	0,06644	-0,19328	14,068	0,891	3,1850
	333,15	-0,76894	-0,28878	-1,40922	4,368	0,243	2,24333	-0,87168	-0,30917	-1,6155	5,006	0,247	2,2970
Ácido Linoleico	313,15	-0,39203	-0,16314	-0,76207	3,852	0,240	2,08718	0,11290	0,06921	-0,16433	14,096	0,867	3,1737
	333,15	-1,19558	-0,41108	-2,13550	5,767	0,256	2,35720	-1,27345	-0,41269	-2,31574	6,261	0,253	2,4078
Ácido Láurico	423,2	0,51123	0,11054	0,51246	3,035	0,006	1,79585	3,56436	1,49455	5,24552	0,433	0,006	1,6356
	473,2	2,31303	1,05915	3,37177	0,339	0,021	0,89261	0,19206	0,05931	0,07758	0,784	0,008	0,8756
Ácido Palmítico	423,2	0,51957	0,19200	0,89364	0,449	0,009	2,41766	0,05530	0,01402	0,11896	0,651	0,011	2,7473
	473,2	0,42545	0,09558	-0,10868	1,444	0,016	1,75469	0,14698	0,03059	-0,01434	0,543	0,022	1,9805

Dentre os sistemas binários formados por CO_2/Ácido Graxo, o binário CO_2/Ácido Palmítico apresentou menores erros absolutos para as fases líquidas e vapor, para cada tipo de ajuste, sendo que para a regra de mistura Quadrática os ajustes foram melhores que as demais regras de mistura.

O sistema CO_2/Ácido Linoleico não apresentou boa correlação, pois os erros absolutos em comparação com os demais ácidos graxos foi maior, o que foi verificado por VARGENS (2011) e SILVA et al. (2013).

Para o sistema CO_2/Ácido Oleico, a regra de mistura Quadrática apresentou menores erros absolutos quando comparado com as outras regras de mistura. Em relação a VARGENS (2011), as diferenças encontradas entre os desvios médios residem na escolha dos dados experimentais que não foram os mesmos deste trabalho.

Em geral, não houve diferenças significativas quando comparado com os resultados obtidos por VARGENS (2011) e SILVA et al. (2013) entre as regras de mistura e equações de estado como se pode observar na Tabela 25.

Os resultados obtidos pelo programa EDEflash obtiveram bons ajustes quando comparados com PE e estes parâmetros foram utilizados para a análise termodinâmica da separação dos sistemas multicomponentes estudados.

Tabela 25 – Desvios médios absolutos em porcentagem molar obtidos com a equação de estado SRK combinada com regra de mistura Quadrática 333,2K para os ácidos oleico e linoleico e a 423,2K para o ácido palmítico determinado pelo programa PE.

Sistema: CO_2 +	VARGENS (2011)		Este trabalho[a]		Este trabalho[b]	
	Δx	Δy	Δx	Δy	Δx	Δy
Ácido Oleico	1,0022	0,0424	4,9	0,296	3,118	0,184
Ácido Linoleico	6,9527	0,4486	7,223	0,412	6,8187	0,4494
Ácido Palmítico	0,5164	0,0222	0,686	0,022	0,796	0,023

a – resultados obtidos no PE; b – resultados obtidos no EDEflash

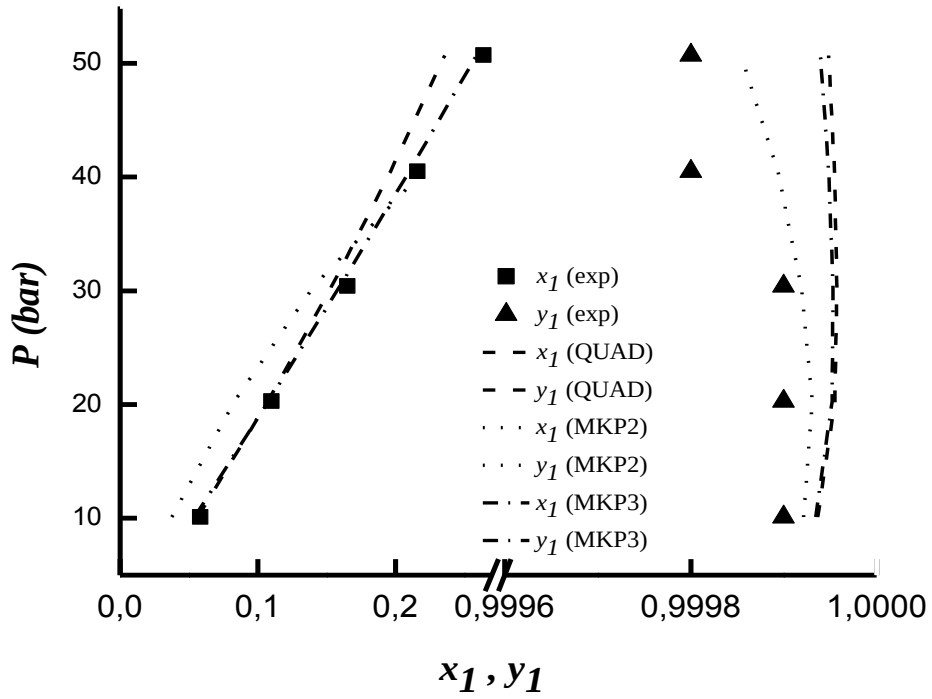

Figura 3 – Equilíbrio líquido-vapor predito com a equação SRK combinada com as regras QUAD, MKP2 e MKP3 para o sistema CO_2/ Ác. Palmítico a 423,2K no PE

5.1.2 CO_2/ Ésteres Metílicos

As Tabelas 26 a 29 apresentam os parâmetros de interação binária, a função objetivo e os valores do erro médio absoluto em porcentagem molar para cada fase de cada sistema binário, de acordo com a equação de estado cúbica, regras de mistura e programa empregado, para sistemas binários do tipo CO_2/Ésteres Metílicos.

Tabela 26 – Parâmetros de interação binária, erro médio em porcentagem molar para as fases líquidas e vapor e função objetivo para os sistemas binários do tipo CO_2/Ésteres Metílicos determinados pelo programa EDEflash, empregando as EDE PR e SRK, combinada com a Regra de Mistura Quadrática

Sistema: CO_2 +	T (K)	Peng-Robinson					Soave-Redlich-Kwong				
		k_{ij}	l_{ij}	Δx	Δy	F.O.	k_{ij}	l_{ij}	Δx	Δy	F.O.
Metil Oleato	313,15	0,05306	0,02701	1,228	0,537	3,96830	0,05954	0,00903	1,197	0,544	4,1279
	333,15	0,05828	0,02132	2,619	0,459	5,33980	0,06303	0,02238	2,367	0,456	5,4217
Metil Linoleato	313,15	0,05024	0,05847	3,367	0,579	4,32610	0,05532	0,03919	2,023	0,550	4,3472
	333,15	0,05953	0,03207	1,952	0,246	3,95559	0,06388	0,02781	2,001	0,235	4,0018
Metil Miristato	313,15	0,04099	0,02411	0,837	0,067	2,37434	0,04480	-0,00170	1,674	0,226	2,5789
	323,15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Metil Palmitato	323,15	0,04951	0,01278	0,425	0,072	1,13936	0,05074	0,01036	1,004	0,061	1,4279
	333,15	0,05068	0,02970	0,279	0,072	0,04322	0,05519	-0,00170	0,523	0,081	0,0569
Metil Estearato	313,15	0,05382	0,01206	2,279	0,554	0,18962	0,05688	-0,00733	0,632	0,299	0,1352
	323,15	0,05546	0,03209	0,760	0,095	1,06779	0,06032	-0,00777	2,615	0,076	1,2736

Tabela 27 – Parâmetros de interação binária, erro médio em porcentagem molar para as fases líquidas e vapor e função objetivo para os sistemas binários do tipo CO_2/ Ésteres Metílicos determinados pelo programa PE, empregando as EDE PR e SRK, combinada com a Regra Quadrática.

Sistema: CO_2 +	T (K)	Peng-Robinson					Soave-Redlich-Kwong				
		k_{ij}	l_{ij}	Δx	Δy	F.O.	k_{ij}	l_{ij}	Δx	Δy	F.O.
Metil Oleato	313,15	0,07161	0,02288	1,755	0,358	2,55586	0,08495	0,00475	2,283	0,333	2,6089
	333,15	0,07857	0,01568	3,149	0,403	2,46347	0,09198	0,00102	4,267	0,384	2,4828
Metil Linoleato	313,15	0,07245	0,01862	2,595	0,354	2,69903	0,08532	-0,00735	4,643	0,349	2,8211
	333,15	0,07760	0,00395	3,762	0,388	2,36703	0,09405	-0,00076	4,473	0,230	2,3889
Metil Miristato	313,15	0,06387	0,11125	1,264	0,064	2,51037	0,06841	0,09257	1,215	0,064	2,5652
	323,15	0,21849	0,07846	2,805	0,146	2,24390	0,08249	0,19582	2,463	0,129	2,2135
Metil Palmitato	323,15	0,07309	0,09361	2,030	0,127	2,53745	0,07692	0,08378	2,199	0,10	2,5926
	333,15	0,07825	0,11563	0,275	0,064	1,30582	0,08517	0,08956	0,194	0,054	1,2532
Metil Estearato	313,15	0,07942	0,13457	20,276	20,695	2,99717	0,09433	0,10718	22,766	20,748	3,2688
	323,15	0,05419	0,03998	16,530	20,073	2,24493	0,05843	0,00972	0,919	0,051	2,1793

Tabela 28 – Parâmetros de interação binária, erro médio em porcentagem molar para as fases líquidas e vapor e função objetivo para os sistemas binários do tipo CO_2/ Ésteres Metílicos determinados pelo programa PE, empregando as EDE PR e SRK, combinada com a Regra de Mistura MKP2.

Sistema: CO_2 +	T (K)	Peng-Robinson					Soave-Redlich-Kwong				
		k_{ij}	λ_{ij}	Δx	Δy	F.O.	k_{ij}	λ_{ij}	Δx	Δy	F.O.
Metil Oleato	313,15	-0,05758	-0,21678	2,334	0,335	2,53612	0,09852	0,02393	3,287	0,333	2,6336
	333,15	0,06510	-0,02209	4,286	0,398	2,47666	0,09758	0,01035	4,520	0,396	2,4883
Metil Linoleato	313,15	0,05169	-0,03142	2,954	0,374	2,70965	0,12992	0,04730	10,824	0,684	3,5628
	333,15	0,01916	-0,10136	2,987	0,287	2,30380	0,09958	0,01097	4,375	0,270	2,3811
Metil Miristato	313,15	-0,24411	-0,54481	4,796	0,062	3,12733	-0,24316	-0,51407	1,352	0,065	2,5978
	323,15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Metil Palmitato	323,15	-0,09671	-0,28843	1,937	0,190	2,80179	-0,11988	-0,33847	1,767	0,142	2,5998
	333,15	-0,33579	-0,68842	0,436	0,079	1,39511	-0,23705	-0,54414	0,328	0,067	1,2193
Metil Estearato	313,15	-0,10543	-0,25559	38,335	39,306	1,81002	0,06110	0,01330	37,203	39,307	1,6716
	323,15	-0,11228	-0,27460	1,473	0,113	2,20172	0,02016	-0,06538	0,769	0,056	2,1755

Tabela 29 – Parâmetros de interação binária, erro médio em porcentagem molar para as fases líquidas e vapor e função objetivo para os sistemas binários do tipo CO_2/ Ésteres Metílicos determinados pelo programa PE, empregando as EDE PR e SRK, combinada com a Regra de Mistura MKP3.

Sistema: CO_2 +	T (K)	Peng-Robinson						Soave-Redlich-Kwong					
		k_{ij}	l_{ij}	λ_{ij}	Δx	Δy	F.O.	k_{ij}	l_{ij}	λ_{ij}	Δx	Δy	F.O.
Metil Oleato	313,15	-0,77067	-0,25926	-1,40053	3,128	0,325	2,52202	-1,28081	-0,37548	-0,23288	4,992	0,317	2,5464
	333,15	-0,76060	-0,25042	-1,40042	3,529	0,404	2,43477	-0,02048	-0,03163	-0,19000	3,561	0,383	2,4702
Metil Linoleato	313,15	-0,77401	-0,21233	-1,40922	4,758	0,367	2,54663	-0,75015	-0,21882	-1,41057	4,322	0,394	2,5498
	333,15	0,01916	0,00258	-0,10136	2,836	0,292	2,29740	-0,73486	-0,22591	-1,40500	3,660	0,200	2,2700
Metil Miristato	313,15	0,12461	0,12941	0,09793	1,243	0,064	2,50190	0,10754	0,12569	0,08444	2,077	0,050	2,6530
	323,15	0,10546	0,22615	0,04326	2,763	0,148	2,24267	0,10344	0,20135	0,03433	2,448	0,125	2,2081
Metil Palmitato	323,15	0,12673	0,10583	0,08721	1,819	0,123	2,53238	0,13276	0,10583	0,08721	1,979	0,106	2,5834
	333,15	0,64718	0,27949	0,93519	0,219	0,063	1,24521	0,46800	0,19830	0,64204	0,186	0,062	1,2193
Metil Estearato	313,15	-0,03365	0,01794	-0,13534	38,188	39.303	1,76836	0,10876	0,01164	0,0942	37,045	39,306	1,6550
	323,15	0,11371	0,07100	0,10240	0,713	0,072	2,15299	0,10169	0,08337	0,09824	21,313	19,647	2,6197

Dentre os sistemas binários formados por CO_2/Ésteres Metílicos, o binário CO_2/Metil Palmitato obteve os menores erros absolutos para as fases líquidas e vapor para cada tipo de ajuste. A equação de Peng-Robinson apresenta bons resultados para correlação de ésteres metílicos e dentre as regras de mistura, a regra de mistura quadrática obteve os menores erros quando correlacionada no programa EDEflash.

Resultados semelhantes foram obtidos por INOMATA et a (1989), GUO et al (1998), FANG et al (2004) e PENA et al (2006) com a equação de Peng-Robinson e a regra de mistura Quadrática corroborando os resultados obtidos neste estudo e que pode ser verificado na Tabela 30.

O sistema CO_2/Metil Miristato a 323,15K não convergiu para as regras de mistura quadrática correlacionada no EDEflash e MKP2 no PE.

O sistema CO_2/Metil Estearato obteve erros absolutos consideráveis para ambas as equações e regras de mistura no PE. Em relação ao EDEflash, a correlação não obteve desvios tão altos, mas em relação os demais ésteres seus resultados não obtiveram boa convergência.

Em geral, não houve diferenças significativas entre as correlações com as equações de estado.

Tabela 30 – Desvios médios absolutos em porcentagem molar obtidos com a equação de estado PR combinada com regra de mistura Quadrática.

Sistema: CO_2 +	INOMATA et al (1989)[a]		GUO et al (1998)[a]		FANG et al (2004)[b]		PENA et al (2006)[b]		Este trabalho[b]	
	Δx	Δy	Δx	Δy	Δx	Δy	Δx	Δy	Δx	Δy
Metil Oleato	-	-	-	0,1	2,899	0,2431	1,7499	0,0979	1,755	0,358
Metil Linoleato	-	-	-	0,41	-	-	1,9386	0,2543	2,595	0,354
Metil Miristato	2,4694	0,1018	-	0,22	-	-	1,5057	0,0429	1,264	0,064
Metil Palmitato	0,708	0,1424	-	0,21	-	-	1,4756	0,0333	0,275	0,064
Metil Estearato	0,3309	0,1518	-	0,14	-	-	1,4363	0,0712	0,76	0,045

a – programa não especificado; b – determinado pelo programa PE.

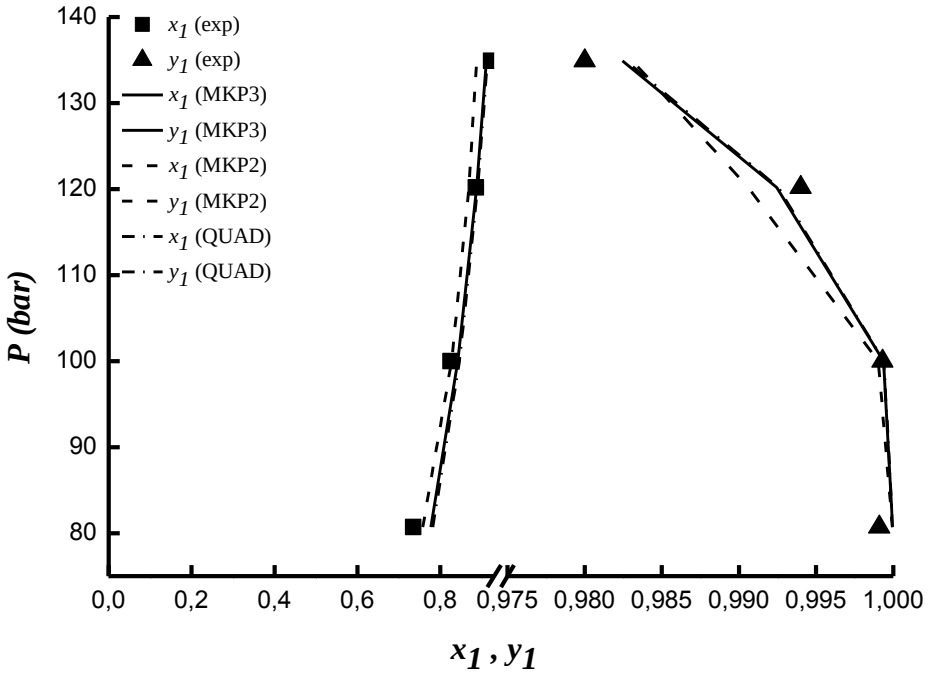

Figura 4 – Equilíbrio líquido-vapor predito com a equação PR combinada com as regras QUAD, MKP2 e MKP3 para o sistema CO_2/ Metil Palmitato a 323,15K no PE.

5.1.3 CO_2/Ésteres Etílicos

As Tabelas 31 a 34 apresentam os parâmetros de interação binária, a função objetivo e os valores do erro médio absoluto em porcentagem molar para cada fase de cada sistema binário, de acordo com a equação de estado cúbica, regras de mistura e programa empregado, para sistemas binários do tipo CO_2/Ésteres Etílicos.

Tabela 31 – Parâmetros de interação binária, erro médio para as fases líquidas e vapor e função objetivo para os sistemas binários do tipo CO_2/Ésteres Etílicos determinados pelo programa EDEflash, empregando as EDE PR e SRK, combinada com a Regra de Mistura Quadrática.

Sistema: CO_2 +	T (K)	Peng-Robinson					Soave-Redlich-Kwong				
		k_{ij}	l_{ij}	Δx	Δy	F.O.	k_{ij}	l_{ij}	Δx	Δy	F.O.
Etil Estearato	313,15	0,05953	0,06597	1,008	0,078	1,6686	0,06120	0,03849	0,02586	0,279	1,7545
	323,15	0,05911	0,04190	1,481	0,120	0,7077	0,06301	0,01487	0,02361	0,143	0,8599
	333,15	0,05702	0,04254	1,783	0,151	1,2633	0,05793	0,03197	0,01362	0,146	1,3903
Etil Oleato	313,15	0,05656	0,02998	0,594	0,075	1,0011	0,06342	-0,00140	0,01045	0,120	1,0904
	323,15	0,05759	0,03924	0,928	0,132	5,6148	0,03751	-0,07698	0,30116	26,548	25,0789
	333,15	0,05723	0,01146	0,994	0,234	3,0723	0,06435	0,00984	0,00798	0,121	2,0147
Etil Linoleato	313,15	0,04493	0,02297	1,282	0,158	1,6953	0,04943	-0,00051	0,00908	0,169	1,8432
	323,15	0,04789	0,01115	0,338	0,073	0,1788	0,05280	-0,01414	0,00490	0,054	0,2489
	333,15	0,05745	0,11002	1,136	0,325	5,2249	0,05294	-0,00619	0,01423	0,151	2,8024
Etil Caproato	308,2	0,03218	-0,00506	1,286	0,025	0,9385	-0,00413	-0,06593	0,05550	0,020	1,2051
	318,2	0,01789	-0,02870	2,262	0,011	0,2321	0,01175	-0,04939	0,03805	0,020	0,6393
	328,2	0,02257	-0,00347	0,589	0,034	0,4709	0,01511	-0,02849	0,02204	0,037	0,7044
Etil Caprilato	308,2	0,01721	-0,04667	5,780	0,017	3,7235	0,02926	-0,04200	0,06441	0,017	4,7665
	318,2	0,01116	-0,03573	3,874	0,015	2,3283	0,00971	-0,05066	0,05665	0,016	3,2662
	328,2	0,03663	0,00224	0,841	0,023	2,6930	0,03341	0,00040	0,00736	0,019	2,6935
Etil Caprato	308,2	0,03964	-0,02045	3,320	0,015	6,0147	0,04774	0,02276	0,03454	0,017	6,788
	318,2	-0,00962	-0,05566	6,893	0,012	5,1015	0,02635	-0,04092	0,05244	0,015	6,1037
	328,2	0,04454	-0,00035	0,791	0,015	4,6558	0,03662	-0,0188	0,02493	0,015	5,2786

Tabela 32 – Parâmetros de interação binária, erro médio para as fases líquidas e vapor e função objetivo para os sistemas binários do tipo CO_2/ Ésteres Etílicos determinados pelo programa PE, empregando as EDE PR e SRK, combinada com a Regra de Mistura Quadrática.

Sistema: CO_2 +	T (K)	Peng-Robinson					Soave-Redlich-Kwong				
		k_{ij}	l_{ij}	Δx	Δy	F.O.	k_{ij}	l_{ij}	Δx	Δy	F.O.
Etil Estearato	313,15	0,00991	0,13549	35,007	32,969	2,70080	0,04095	0,06878	32,655	32,986	2,51050
	323,15	0,05785	0,05624	0,808	0,089	2,25172	0,05998	0,03661	0,830	0,099	2,31645
	333,15	0,05868	0,04767	1,850	0,121	2,23677	0,05835	0,03302	1,231	0,153	2,28839
Etil Oleato	313,15	0,04908	0,04338	38,482	39,435	2,47416	0,05689	0,01009	37,829	39,437	2,44198
	323,15	0,05546	0,06396	2,615	0,073	2,68519	0,05691	0,06277	13,221	12,568	2,61035
	333,15	0,05427	0,05978	2,154	0,110	1,51038	0,06104	0,03247	1,856	0,136	1,53771
Etil Linoleato	313,15	0,03540	0,01918	39,234	39,640	2,66734	0,04016	0,03930	38,300	39,835	2,72349
	323,15	0,04806	0,01651	0,177	0,077	1,17588	0,05150	0,00029	0,557	0,064	1,36927
	333,15	0,09586	0,10816	22,122	25,387	2,55741	0,09657	0,00647	6,936	0,433	2,64423
Etil Caproato	308,2	0,00125	-0,04951	4,303	0,013	1,33740	-0,00267	-0,06450	5,499	0,020	1,55804
	318,2	0,01896	-0,0282	2,265	0,011	0,87644	0,01340	-0,04838	3,784	0,020	1,12610
	328,2	0,02352	-0,00335	0,682	0,037	0,91377	0,01707	-0,02706	2,118	0,039	1,00860
Etil Caprilato	308,2	0,01878	-0,04493	5,667	0,017	1,89140	0,02818	-0,04217	5,626	0,022	2,01101
	318,2	0,01261	-0,03532	3,892	0,016	1,55480	0,01097	-0,05005	5,390	0,017	1,69100
	328,2	0,05553	0,03440	1,438	0,019	1,38230	0,07550	0,03440	2,690	0,022	1,46955
Etil Caprato	308,2	0,04114	-0,02025	3,441	0,015	2,13120	0,04786	-0,02103	3,559	0,017	2,19648
	318,2	0,02386	-0,03496	4,469	0,013	1,87270	0,02937	-0,03896	5,055	0,015	1,97610
	328,2	0,06146	0,02516	1,146	0,015	1,73740	0,03803	-0,01879	2,436	0,015	1,77510

Tabela 33 – Parâmetros de interação binária, erro médio para as fases líquidas e vapor e função objetivo para os sistemas binários do tipo CO_2/ Ésteres Etílicos determinados pelo programa PE, empregando as EDE PR e SRK, combinada com a Regra de Mistura MKP2.

Sistema: CO_2 +	T (K)	Peng-Robinson					Soave-Redlich-Kwong				
		k_{ij}	λ_{ij}	Δx	Δy	F.O.	k_{ij}	λ_{ij}	Δx	Δy	F.O.
Etil Estearato	313,15	0,02408	-0,07337	5,729	0,107	2,42650	-0,05439	-0,01548	47,124	49,545	2,50454
	323,15	-0,11131	-0,27995	21,735	24,989	2,39670	-0,05841	-0,19814	0,768	0,090	2,30146
	333,15	-0,08371	-0,23624	1,749	0,107	2,22630	-0,03566	-0,16041	1,484	0,135	2,27925
Etil Oleato	313,15	0,02017	-0,06263	37,917	39,439	2,45204	0,04766	-0,01633	37,829	39,437	2,46577
	323,15	-0,15932	-0,36022	3,050	0,096	2,60953	-0,19732	-0,44271	3,057	0,217	2,66094
	333,15	-0,14485	-0,34247	1,778	0,096	1,60556	0,03049	-0,05738	0,896	0,191	1,61857
Etil Linoleato	313,15	0,01380	-0,06889	3,828	2,403	2,92732	0,12786	0,14442	38,016	39,640	2,60476
	323,15	-0,01356	-0,10425	0,259	0,087	1,17285	0,04409	-0,01298	0,518	0,085	1,39122
	333,15	0,10782	-0,02986	32,531	37,562	2,52378	0,05703	-0,07036	7,150	0,432	2,65716
Etil Caproato	308,2	0,03856	0,01607	2,018	0,022	1,46208	0,08881	0,12203	5,195	0,023	1,60133
	318,2	0,04295	0,01498	1,178	0,019	0,96710	0,08398	0,09969	3,683	0,024	1,16420
	328,2	0,03016	0,01179	0,797	0,037	0,91220	0,06001	0,05380	2,082	0,039	1,01610
Etil Caprilato	308,2	0,08678	0,08887	5,018	0,019	1,90807	0,09185	0,08738	4,918	0,023	2,02360
	318,2	0,07341	0,08783	3,912	0,015	1,56430	0,09394	0,11891	4,973	0,019	1,70800
	328,2	0,02891	0,00830	1,373	0,024	1,46550	0,03174	0,00346	1,230	0,019	1,40860
Etil Caprato	308,2	0,07606	0,05064	3,083	0,015	2,13530	0,08323	0,05283	3,035	0,017	2,20039
	318,2	0,08862	0,09602	4,158	0,013	1,88270	0,09988	0,10509	4,388	0,016	1,98650
	328,2	0,04568	-0,00420	0,778	0,015	1,72140	0,04924	0,01393	1,564	0,016	1,78519

Tabela 34 – Parâmetros de interação binária, erro médio para as fases líquidas e vapor e função objetivo para os sistemas binários do tipo CO_2/ Ésteres Etílicos determinados pelo programa PE, empregando as EDE PR e SRK, combinada com a Regra de Mistura MKP3.

Sistema: CO_2 +	T (K)	Peng-Robinson						Soave-Redlich-Kwong					
		k_{ij}	l_{ij}	λ_{ij}	Δx	Δy	F.O.	k_{ij}	l_{ij}	λ_{ij}	Δx	Δy	F.O.
Etil Estearato	313,15	0,05943	0,04472	-0,01383	17,472	16,775	2,27990	0,07455	0,03345	0,05760	46,840	49,545	2,48130
	323,15	0,05502	0,05530	-0,00461	0,805	0,090	2,25138	-0,13622	-0,02072	-0,32641	0,521	0,099	2,30070
	333,15	0,03545	0,04090	-0,03595	1,425	0,141	2,22673	0,08428	0,03911	0,04209	1,551	0,150	2,29237
Etil Oleato	313,15	0,07627	0,01383	0,03291	37,735	39,437	2,43764	0,04258	0,00691	-0,02435	37,884	39,437	2,44532
	323,15	0,07758	0,09004	0,04347	3,550	0,070	2,56895	0,01427	0,05696	-0,07489	3,310	0,176	2,62586
	333,15	0,07603	0,06719	0,03754	2,225	0,124	1,50720	0,07201	0,04770	0,02213	2,303	0,115	1,55447
Etil Linoleato	313,15	0,04461	0,02032	0,01525	39,177	39,641	2,66509	0,13566	0,00799	0,14965	19,817	19,846	2,46507
	323,15	0,03437	0,01294	-0,02317	0,184	0,080	1,17482	-0,26611	-0,09675	-0,55007	0,302	0,096	1,22010
	333,15	0,05976	0,10604	-0,06870	22,119	25,387	2,55735	0,07885	0,00344	-0,03540	7,012	0,433	2,65541
Etil Caproato	308,2	-0,45209	-0,33949	-0,66270	1,923	0,012	1,19210	-0,78984	-0,57472	-1,18813	5,499	0,020	1,32380
	318,2	-0,2742	-0,21383	-0,44064	0,739	0,014	0,8164	-0,46851	-0,35614	-0,74177	3,784	0,020	0,97446
	328,2	0,14413	0,07065	0,18210	1,362	0,034	0,89860	0,03500	-0,01528	0,02289	2,118	0,039	1,01040
Etil Caprilato	308,2	-0,55131	-0,36892	-0,84343	3,780	0,016	1,81540	-0,94968	-0,59870	-1,50057	3,876	0,018	1,88940
	318,2	-0,54784	-0,33173	-0,87210	1,857	0,019	1,57570	-0,57581	-0,37017	-0,94523	2,612	0,019	1,62914
	328,2	0,16456	0,07382	0,20565	1,263	0,021	1,400	0,15608	0,06502	0,19874	1,410	0,019	1,39770
Etil Caprato	308,2	-0,42693	-0,24715	-0,74172	0,01529	0,00015	2,10540	-0,88600	-0,47160	-1,51792	0,01429	0,00016	2,13540
	318,2	-0,42121	-0,24973	-0,72486	0,01976	0,00013	1,83720	-1,04939	-0,55985	-1,78819	0,01725	0,00014	1,88935
	328,2	0,04630	0,00407	-0,00489	0,00308	0,00014	1,72050	0,05594	-0,01030	0,02948	0,02500	0,00015	1,77580

Dentre os sistemas binários formados por CO_2/Ésteres Etílicos, o binário CO_2/Etil Caprato obteve os menores erros absolutos para as fases líquidas e vapor para cada tipo de ajuste. A equação de Peng-Robinson apresenta bons resultados para correlação de ésteres etílicos e dentre as regras de mistura, a regra de mistura quadrática obteve os menores erros quando correlacionada no programa EDEflash.

Resultados semelhantes foram obtidos por GUO et al (1998) e PENA et al (2006) com a equação de Peng-Robinson e a regra de mistura quadrática corroborando os resultados obtidos neste estudo que pode ser verificado na Tabela 35.

O sistema CO_2/Etil Oleato obteve erros absolutos consideráveis para ambas as equações e regras de mistura no PE. Em relação ao EDEflash, a correlação não obteve desvios tão altos, mas em relação os demais ésteres seus resultados não obtiveram bom ajuste.

Os demais ésteres apresentaram erros absolutos próximos uns dos outros, no entanto os dados correlacionados com a equação de Peng-Robinson obtiveram os melhores resultados e, para os sistemas avaliados as regras MKP2 e MKP3 obtiveram resultados semelhantes.

Tabela 35 – Desvios médios absolutos em porcentagem molar obtidos com a equação de estado PR combinada com regra de mistura Quadrática.

Sistema: CO_2 +	BARATH (1989)[a]		GUO et al (1998) [a]		PENA et al (2006) [b]		Este trabalho [b]	
	Δx	Δy	Δx	Δy	Δx	Δy	Δx	Δy
Etil Estearato	4,1129	0,0707	-	0,07	0,9333	0,0378	1,008	0,078
Etil Oleato	0,8275	0,1029	-	0,1	1,4138	0,05	0,594	0,078
Etil Linoleato	1,7148	0,1211	-	0,14	1,7982	0,0473	0,338	0,073

a – programa não especificado; b – determinado pelo programa PE

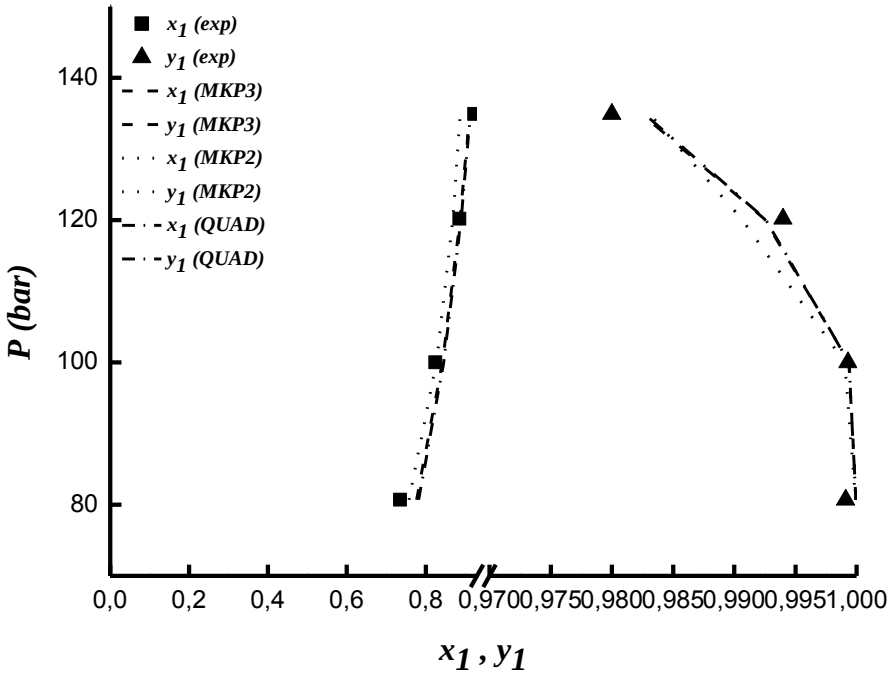

Figura 5 – Equilíbrio líquido-vapor predito com a equação PR combinada com as regras QUAD, MKP2 e MKP3 para o sistema CO_2/ Etil Caproato a 323,15K no PE

5.1.4 CO_2/Triglicerídeos

As Tabelas 36 a 39 apresentam os parâmetros de interação binária, a função objetivo e os valores do erro médio absoluto em porcentagem molar para cada fase de cada sistema binário, de acordo com a equação de estado cúbica, regras de mistura e programa empregado, para sistemas binários do tipo CO_2/Triglicerídeos.

Tabela 36 – Parâmetros de interação binária, erro médio em porcentagem molar para as fases líquidas e vapor e função objetivo para os sistemas binários do tipo CO_2/Triglicerídeos determinados pelo programa EDEflash, empregando as EDE PR e SRK, combinada com a Regra de Mistura Quadrática.

Sistema CO_2 +	T (K)	Peng-Robinson					Soave-Redlich-Kwong				
		k_{ij}	l_{ij}	Δx	Δy	F.O.	k_{ij}	l_{ij}	Δx	Δy	F.O.
Trioleína	313,15	0.00480	0.00229	3,713	0,067	14.8317	0.04650	0.00255	3,42	0,0416	13.421
	333,15	0.05000	0.11000	1,2221	0,0194	1.7638	0.05912	0.04771	0,8835	0,0112	3.0818
Tripalmitina	333	0,08357	0,20947	3,196	0,096	2,7438	0,08875	0,06888	2,342	0,090	3,0548
	353	0,13351	0,08780	6,880	0,066	2,9977	0,11182	0,07653	6,322	0,060	4,2481
Triestearina	333	0,06888	0,07713	7,093	0,035	3,6733	0,07661	0,00707	9,225	0,037	4,7309
	353	0,13015	0,10712	4,106	0,053	3,7937	0,13242	0,09234	3,507	0,051	3,2031

Tabela 37 – Parâmetros de interação binária, erro médio em porcentagem molar para as fases líquidas e vapor e função objetivo para os sistemas binários do tipo CO_2/Triglicerídeos determinados pelo programa PE, empregando as EDE PR e SRK, combinada com a Regra de Mistura Quadrática.

Sistema CO_2 +	T (K)	Peng-Robinson					Soave-Redlich-Kwong				
		k_{ij}	l_{ij}	Δx	Δy	F.O.	k_{ij}	l_{ij}	Δx	Δy	F.O.
Trioleína	313,15	0,04438	0,08755	1,373	0,034	2,0921	0,05436	0,00245	4,937	0,033	2,3044
	333,15	0,05	0,11	1,124	0,014	1,7638	0,05954	0,06633	1,206	0,010	1,6480
Tripalmitina	333	0,08357	0,20947	2,041	0,067	2,7438	0,08642	0,16522	1,917	0,068	2,7339
	353	0,13351	0,08780	4,221	0,066	2,9977	0,12472	0,07052	4,535	0,064	2,9609
Triestearina	333	0,08593	0,00994	13,264	0,043	3,6741	0,10587	0,00995	12,509	0,043	3,5845
	353	0,13034	0,11616	3,848	0,053	3,4573	0,13172	0,10764	3,331	0,051	3,2886

Tabela 38 – Parâmetros de interação binária, erro médio para as fases líquidas e vapor e função objetivo para os sistemas binários do tipo CO_2/Triglicerídeos determinados pelo programa PE, empregando as EDE PR e SRK, combinada com a Regra de Mistura MKP2.

Sistema CO_2 +	T (K)	Peng-Robinson					Soave-Redlich-Kwong				
		k_{ij}	λ_{ij}	Δx	Δy	F.O.	k_{ij}	λ_{ij}	Δx	Δy	F.O.
Trioleína	313,15	-0,01746	-0,08566	5,377	0,038	2,5014	0,09988	0,09616	4,479	0,034	2,3144
	333,15	0,03849	-0,00839	5,236	0,022	2,2364	0,01586	-0,08029	2,520	0,015	1,8783
Tripalmitina	333	-0,02513	-0,16887	8,311	0,101	4,3053	-0,01211	0,17480	7,033	0,098	4,1032
	353	-0,45184	-1,07300	5,352	0,067	3,0325	-0,37266	-0,93851	4,790	0,066	3,0072
Triestearina	333	0,01322	-0,07224	10,098	0,039	3,2401	0,06746	-0,01573	10,083	0,037	3,2050
	353	0,00355	-0,21427	11,311	0,054	4,4619	0,01896	-0,20727	9,353	0,053	4,2459

Tabela 39 – Parâmetros de interação binária, erro médio para as fases líquidas e vapor e função objetivo para os sistemas binários do tipo CO_2/Triglicerídeos determinados pelo programa PE, empregando as EDE PR e SRK, combinada com a Regra de Mistura MKP3.

Sistema CO_2 +	T (K)	Peng-Robinson						Soave-Redlich-Kwong					
		k_{ij}	l_{ij}	λ_{ij}	Δx	Δy	F.O.	k_{ij}	l_{ij}	λ_{ij}	Δx	Δy	F.O.
Trioleína	313,15	0,10463	0,18451	0,106	2,082	0,025	1,8890	0,10520	0,10917	0,11383	3,143	0,028	2,4793
	333,15	0,05572	0,02614	0,02245	11,319	10,019	2,0993	0,11590	0,07060	0,10641	1,17	0,01	1,6449
Tripalmitina	333	-0,22683	0,19490	-0,23337	2,034	0,071	2,8021	-0,03340	0,13821	-0,21710	1,965	0,068	2,7468
	353	1,89763	0,34494	3,23244	3,723	0,056	2,8269	1,86234	0,27609	3,22468	2,710	0,050	2,7203
Triestearina	333	0,00861	0,00384	-0,08464	9,770	0,039	3,1977	0,07252	0,00825	-0,00857	9,148	0,037	3,0738
	353	-0,00802	0,10252	-0,25481	3,873	0,053	3,4580	0,00357	0,09319	-0,23943	3,422	0,051	3,3083

O sistema CO_2/Trioleína apresentou boa correlação com ambas as equações de estado com as regras de mistura utilizadas neste trabalho, sendo que os menores erros foram encontrados com a regra de mistura quadrática. Resultados obtidos com a regra de mistura MKP3 com a EDE SRK condizem com os resultados de correlação de WEBER et al (1999) e VARGENS (2011).

Para o sistema CO_2/Tripalmitina, os erros absolutos condizem com as correlações realizadas por WEBER et al (1999) e VARGENS (2011), sendo que para a regra de mistura MKP3 por ambas equações de estado obtiveram erros absolutos menores em relação as demais regras de mistura e que pode ser visto na Tabela 40.

O sistema CO_2/Triestearina, em relação aos demais sistemas CO_2/Triglicerídeos, não obteve boa correlação, mas seus resultados estão de acordo com obtidos por VARGENS (2011) para as regras de mistura quadrática e MKP3 e de WEBER et al (1999).

Em geral, os sistemas binários CO_2/Triglicerídeos apresentam boa correlação com a equação de estado SRK com a regra de mistura Quadrática, principalmente quando correlacionado com o programa EDEflash, onde se obteve os menores desvios em relação aos dados experimentais.

Tabela 40 – Desvios médios absolutos em porcentagem molar obtidos com a equação de estado SRK combinada com regra de mistura MKP3 a 333,15K determinado pelo programa PE.

Sistema: CO_2 +	WEBER et al (1999)		VARGENS (2011)		Este trabalho	
	Δx	Δy	Δx	Δy	Δx	Δy
Trioleína	2,21	0,02	1,6988	0,0405	3,143	0,028
Tripalmitina	0,02	1,29	2,2389	0,0613	0,068	2,74680
Triestearina	9,39	0,02	9,6166	0,0372	9,148	0,037

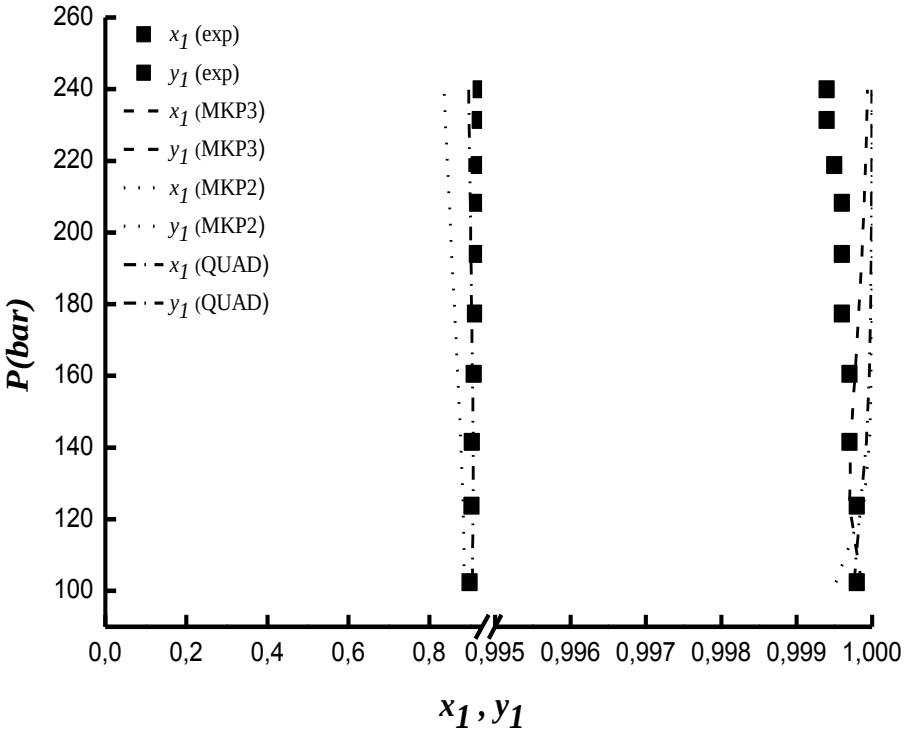

Figura 6 – Equilíbrio líquido-vapor predito com a equação PR combinada com as regras QUAD, MKP2 e MKP3 para o sistema CO2/Trioleína a 313K no PE.

5.1.5 CO_2/Componentes Minoritários de Óleos Vegetais

As Tabelas 41 a 44 apresentam os parâmetros de interação binária, a função objetivo e os valores do erro médio absoluto em porcentagem molar para cada fase de cada sistema binário, de acordo com a equação de estado cúbica, regras de mistura e programa empregado, para sistemas binários do tipo CO_2/Componentes Minoritários de Óleos Vegetais.

Tabela 41 – Parâmetros de interação binária, erro médio para as fases líquidas e vapor e função objetivo para os sistemas binários do tipo CO_2/ Componentes Minoritários determinados pelo programa EDEflash, empregando as EDE PR e SRK, combinada com a Regra de Mistura Quadrática.

Sistema: CO_2 +	T (K)	Peng-Robinson					Soave-Redlich-Kwong				
		k_{ij}	l_{ij}	Δx	Δy	F.O.	k_{ij}	l_{ij}	Δx	Δy	F.O.
Tocoferol	313,15	0,10794	0,09830	4,017	0,029	0,7859	0,11154	0,08553	4,086	0,026	0,6848
	333,15	0,10319	0,05055	1,406	0,010	0,9920	0,10815	0,04422	1,354	0,010	1,0341
Esqualeno	313,15	0,058135	0,06351	7,472	0,061	0,7337	0,09434	0,095053	1,997	0,39	4,571
	323,15	0,05894	0,03146	3,700	0,05	1,2178	0,04795	0,01173	3,939	0,061	1,8315
	333,15	0,05933	0,06273	4,403	0,112	0,9761	0,04047	0,04911	6,449	0,094	1,9150

Tabela 42 – Parâmetros de interação binária, erro médio para as fases líquidas e vapor e função objetivo para os sistemas binários do tipo CO_2/ Componentes Minoritários determinados pelo programa PE, empregando as EDE PR e SRK, combinada com a Regra de Mistura Quadrática.

Sistema: CO_2 +	T (K)	Peng-Robinson					Soave-Redlich-Kwong				
		k_{ij}	l_{ij}	Δx	Δy	F.O.	k_{ij}	l_{ij}	Δx	Δy	F.O.
Tocoferol	313,15	0,10668	0,10581	4,748	0,026	1,5338	0,11118	0,08485	4,086	0,026	1,4869
	333,15	0,10277	0,05397	1,263	0,010	1,8400	0,10793	0,04080	1,414	0,010	1,8600
	353,15	0,09837	0,10606	4,671	0,027	1,8233	1,02E-01	9,02E-02	4,764	0,027	1,8530
Esqualeno	313,15	0,11694	0,10347	4,452	0,402	2,9792	0,11476	0,08370	5,272	0,394	2,9545
	323,15	0,10835	0,09868	4,085	0,438	2,7659	0,08426	0,00571	4,195	0,393	2,5375
	333,15	0,08002	0,08367	22,520	20,159	2,6175	0,12743	0,10307	4,063	0,479	3,0619

Tabela 43 – Parâmetros de interação binária, erro médio para as fases líquidas e vapor e função objetivo para os sistemas binários do tipo CO2/ Componentes Minoritários determinados pelo programa PE, empregando as EDE PR e SRK, combinada com a Regra de Mistura MKP2.

Sistema: CO_2 +	T (K)	Peng-Robinson					Soave-Redlich-Kwong				
		k_{ij}	λ_{ij}	Δx	Δy	F.O.	k_{ij}	λ_{ij}	Δx	Δy	F.O.
Tocoferol	313,15	0,16242	0,09367	2,975	0,029	1,5260	0,04990	-0,12024	5,823	0,053	1,9949
	333,15	-0,00231	-0,18096	2,939	0,015	1,9296	0,00320	-0,18238	2,001	0,012	1,8956
	353,15	-0,35931	-0,79904	5,105	0,029	1,7863	-0,29934	-0,70859	5,123	0,028	1,8204
Esqualeno	313,15	0,10013	0,11918	34,877	40,228	2,8595	0,12352	0,01673	6,443	0,406	3,2775
	323,15	0,06521	-0,01006	3,778	0,413	2,5410	0,11135	0,05113	3,905	0,396	2,5399
	333,15	0,08002	0,08367	4,336	0,444	2,6175	0,07232	-0,02722	5,692	0,402	2,7421

Tabela 44 – Parâmetros de interação binária, erro médio para as fases líquidas e gás e função objetivo para os sistemas binários do tipo CO2/ Componentes Minoritários determinados pelo programa PE, empregando as EDE PR e SRK, combinada com a Regra de Mistura MKP3

Sistema: CO_2 +	T (K)	Peng-Robinson						Soave-Redlich-Kwong					
		k_{ij}	l_{ij}	λ_{ij}	Δx	Δy	F.O.	k_{ij}	l_{ij}	λ_{ij}	Δx	Δy	F.O.
Tocoferol	313,15	0,15617	0,09011	0,07919	1,880	0,037	1,5691	0,82348	0,23221	1,23862	1,377	0,014	1,0925
	333,15	0,15187	0,06599	0,08526	1,373	0,009	1,8413	0,15062	0,05093	0,07487	1,526	0,009	1,8629
	353,15	0,13233	0,11487	0,05955	4,704	0,027	1,8269	-1,02037	-0,15965	-1,98782	5,461	0,031	1,7973
Esqualeno	313,15	0,15844	0,02179	0,09146	6,879	0,408	3,2615	0,13563	0,08310	0,03553	4,982	0,395	2,9526
	323,15	0,10318	0,01211	0,02519	4,211	0,435	2,7013	0,18247	0,02119	0,17761	3,921	0,388	2,5206
	333,15	0,06976	0,08180	-0,01837	22,509	20,160	2,6206	0,13575	0,11180	0,08672	4,424	0,476	3,0544

Em relação aos sistemas binários CO_2/Componentes Minoritários, o binário CO_2/α-Tocoferol apresentou os melhores resultados com minimização do erro absoluto. Os resultados estão de acordo com os publicados por FANG et al (2004) para a regra de mistura Quadrática e, de VARGENS (2011) e SILVA (2013) para as regras de mistura MKP3 e Quadrática e, mostram que a equação SRK apresenta boa correlação deste sistema e, que as regras de mistura aqui estudadas apresentam resultados semelhantes entre si.

O sistema CO_2/Esqualeno apresentou resultados condizentes com BRUNER et al (2009) quando comparados com a equação de estado SRK combinado com a regra de mistura MKP2 e com VARGENS (2011) e SILVA (2013) quando comparados com as equações de estado PR e SRK combinadas com as regras de mistura MKP3 e Quadrática. Melhores correlações foram obtidas com a regra de mistura Quadrática utilizando o programa EDEflash, sendo que para a isoterma de 323,15K as regras de mistura MKP2 e MKP3 não obtiveram resultados satisfatórios, porém entre si os resultados foram equivalentes. As diferenças encontradas nos desvios médios entre VARGENS (2011) e este trabalho reside no uso de dados experimentais diferentes, mas que no geral estão dentro de um padrão de erro quando comparado com BRUNNER et al. (2009).

Tabela 45 – Desvios médios absolutos em porcentagem molar obtidos com a equação de estado PR combinada com regra de mistura Quadrática determinada pelo programa PE.

Sistema: CO_2 +	FANG et al. (2004)		BRUNNER et al. (2009)		VARGENS (2011)		Este trabalho	
	Δx	Δy	Δx	Δy	Δx	Δy	Δx	Δy
Esqualeno	-	-	6,4	-	2,51	0,052	4,452	0,402
α-Tocoferol	7,796	0,0115	-	-	3,959	0,022	1,263	0,010

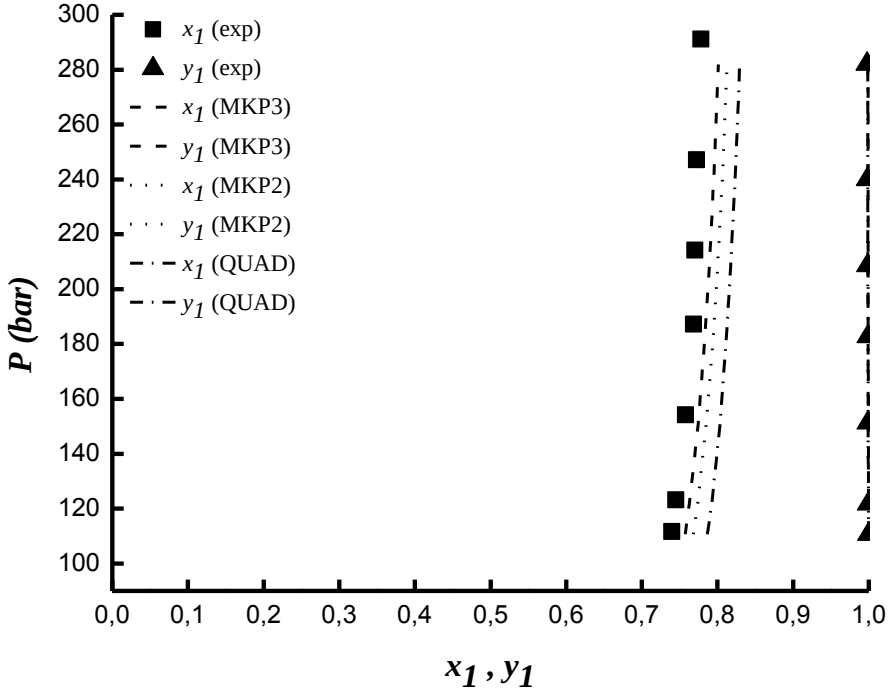

Figura 7 – Equilíbrio líquido-vapor predito com a equação PR combinada com as regras QUAD, MKP2 e MKP3 para o sistema CO2/α-Tocoferol a 313,15K no PE

5.2. EQUILÍBRIO DE FASES DE SISTEMAS MULTICOMPONENTES

A análise da separação em um único estágio foi realizada através da correlação e/ou predição de sistemas multicomponentes de misturas de óleos vegetais em CO_2 supercrítico, empregando a equação de estado de Soave-Redlich- Kwong, combinadas com as regras de mistura aqui mencionadas. Foram empregados os parâmetros de interação binária com melhores correlações deste estudo de sistemas binários para predição do ELV de sistemas multicomponentes. De acordo com o proposto na metodologia deste trabalho, quando é possível correlacionar o sistema, este é avaliado a partir dos resultados da correlação obtidos no PE e, comparados com a predição do ELV pelo programa EDEflash de duas formas: utilizando os parâmetros de interação binária obtidos na correlação do sistema multicomponente, e utilizando os parâmetros de interação dos sistemas binários com melhores resultados obtidos deste trabalho. Sobre os resultados obtidos, foi avaliada a correlação dos sistemas em relação aos desvios médios em porcentagem molar de cada componente da mistura e realizado o cálculo dos coeficientes de distribuição provenientes dos dados de equilíbrio preditos pelas equações de estado, calculados em base livre de solvente, conforme equações (33) a (39).

5.2.1 Sistema CO_2 (1) /Ácido Oleico (2) /Ácido Linoleico (3)

O sistema CO_2 (1)/ Ácido Oleico (2)/ Ácido Linoleico (3) medido experimentalmente por ZOU et al. (1990) e correlacionado com a equação de Peng-Robinson combinada com a regra de mistura de Panagiotopoulos & Reid.

Neste estudo, este sistema foi correlacionado com o programa PE utilizando a equação de estado SRK combinado com a regra de mistura Quadrática apresentados nas Tabelas 46 a 49.

O cálculo do ELV com o programa EDEflash foi realizado utilizando os parâmetros de interação obtidos através da correlação do sistema multicomponente e, também utilizando os parâmetros de interação de sistemas binários que obtiveram melhor ajuste neste trabalho. Os resultados destes cálculos estão expostos nas Tabelas 50 e 51.

Tabela 46 – Parâmetros de interação binária para a correlação do sistema CO_2/Ácido Oleico/Ácido Linoleico determinado pelo programa PE empregando a equação de estado SRK com a regra de mistura Quadrática a 313,15 K.

P (bar)	k_{12}	k_{13}	k_{23}	l_{12}	l_{13}	l_{23}
69,3	0,15293	0,08617	0,08240	0,06010	0,10247	0,14195
102,1	0,07589	-0,03077	0,09829	-0,02899	0,21930	0,25945
137,2	0,07644	0,13584	0,15117	0,03412	-0,00817	0,18178
162,2	0,07902	0,11395	0,11126	-0,00431	0,09506	0,14890
210,4	0,08264	0,10400	0,10317	-0,00930	0,14202	0,16125
235,4	0,08028	0,14646	0,13176	-0,04886	0,16247	0,10246
271,2	0,08296	0,16599	0,17873	-0,01102	0,10078	0,13557

Tabela 47 – Desvios médios absolutos em porcentagem molar para ambas as fases e função objetivo determinados para a correlação do sistema CO_2/Ácido Oleico/Ácido Linoleico pelo programa PE, empregando a EDE SRK com a regra de mistura Quadrática a 313,15K.

P (bar)	Δx_1	Δx_2	Δx_3	Δy_1	Δy_2	Δy_3	F.O.
69,3	0,122	0,0936	0,029	0,26999	0,199997	0,069998	7,598
102,1	0,045	0,0804	0,0349	0,18947	0,187965	0,001507	5,332
137,2	$<10^{-8}$	$<10^{-8}$	$<10^{-8}$	$<10^{-8}$	$<10^{-8}$	$<10^{-8}$	$<10^{-8}$
162,2	$<10^{-8}$	$<10^{-8}$	$<10^{-8}$	$<10^{-8}$	$<10^{-8}$	$<10^{-8}$	$<10^{-8}$
210,4	$<10^{-8}$	$<10^{-8}$	$<10^{-8}$	$<10^{-8}$	$<10^{-8}$	$<10^{-8}$	$<10^{-8}$
235,4	$<10^{-8}$	$<10^{-8}$	$<10^{-8}$	$<10^{-8}$	$<10^{-8}$	$<10^{-8}$	$<10^{-8}$
271,2	$<10^{-8}$	$<10^{-8}$	$<10^{-8}$	$<10^{-8}$	$<10^{-8}$	$<10^{-8}$	$<10^{-8}$

Tabela 48 – Parâmetros de interação binária para a correlação do sistema CO_2 (1)/Ácido Oleico (2)/Ácido Linoleico (3) determinado pelo programa PE empregando a equação de estado SRK com a regra de mistura Quadrática a 333,15 K.

P (bar)	k_{12}	k_{13}	k_{23}	l_{12}	l_{13}	l_{23}
57,8	0,11965	0,11226	0,09701	0,07914	0,10000	0,11795
107,7	0,21571	0,09374	0,18011	0,11875	-0,12918	0,09457
155,7	0,07065	0,30903	0,31626	-0,01327	-0,02092	0,10653
197,1	0,07304	0,10072	0,12029	-0,01880	0,10652	0,17307
233,7	0,07846	0,12218	0,13345	0,00920	0,06775	0,17946
262,9	0,07753	0,11528	0,12552	0,01847	0,07567	0,19432

Tabela 49 – Desvios médios absolutos em porcentagem molar para ambas as fases e função objetivo determinados para a correlação do sistema CO_2 (1)/Ácido Oleico (2)/Ácido Linoleico (3) pelo programa PE, empregando a EDE SRK com a regra de mistura Quadrática a 333,1 K.

P (bar)	Δx_1	Δx_2	Δx_3	Δy_1	Δy_2	Δy_3	F.O.
57,8	0,0764	0,0586	0,0177	0,15999	0,12	0,04	8
107,7	0,0743	0,0257	0,0486	0,12998	0,1298	0,0000161	6,385
155,7	$<10^{-8}$	$<10^{-8}$	$<10^{-8}$	$<10^{-8}$	$<10^{-8}$	$<10^{-8}$	$<10^{-8}$
197,1	$<10^{-8}$	$<10^{-8}$	$<10^{-8}$	$<10^{-8}$	$<10^{-8}$	$<10^{-8}$	$<10^{-8}$
233,7	$<10^{-8}$	$<10^{-8}$	$<10^{-8}$	$<10^{-8}$	$<10^{-8}$	$<10^{-8}$	$<10^{-8}$
262,9	$<10^{-8}$	$<10^{-8}$	$<10^{-8}$	$<10^{-8}$	$<10^{-8}$	$<10^{-8}$	$<10^{-8}$

Tabela 50 – Desvios médios absolutos em porcentagem molar do sistema CO_2 (1)/Ácido Oleico (2)/Ácido Linoleico (3) para ambas as fases determinadas pelo programa EDEflash, empregando a EDE SRK com a regra de mistura Quadrática a 333,15K utilizando os parâmetros de interação binária do sistema multicomponente.

P (bar)	Δx_1	Δx_2	Δx_3	Δy_1	Δy_2	Δy_3
57,8	0,00667162	0,28	0,2733	0,16	0,12	0,04
107,7	0,410409	0,1422	0,5526	0,1343	0,1298	0,00446
155,7	1,556064	0,792	0,764	0,0076	0,0302	0,0226
197,1	22,547594	17,1446	5,403	5,5289	4,0569	1,472
233,7	18,547585	14,121	4,4266	4,4961	3,1581	1,3381
262,9	16,980557	12,8688	4,1118	5,5603	4,1497	1,4106

Para a predição do ELV utilizando matriz de parâmetros de interação binária, foram utilizados os parâmetros $k_{12} = 0{,}07041$ e $l_{12} = -0{,}01192$ representando os parâmetros de interação CO_2/Ácido Oleico e $k_{13} = 0{,}067146$ e $l_{13} = -0{,}00512$ representando o binário CO_2/Ácido Linoleico, extraídos da Tabela 22 para ambos os ácidos que apresentam os menores desvios. Os resultados deste procedimento podem ser visto na Tabela 51.

Tabela 51 – Desvios médios absolutos em porcentagem molar do sistema CO2 (1)/Ácido Oleico (2)/Ácido Linoleico (3) para ambas as fases determinadas pelo programa EDEflash, empregando a EDE SRK com a regra de mistura Quadrática a 333,15K utilizando os parâmetros de interação binária de sistemas binários.

P (bar)	Δx_1	Δx_2	Δx_3	Δy_1	Δy_2	Δy_3
57,8	9,0179	6,4884	2,5295	0,160	0,120	0,0400
107,7	11,8729	9,3546	2,5182	0,177	0,1278	0,0492
155,7	10,0284	7,8963	2,1321	0,2558	0,184	0,0717
197,1	22,1038	16,8123	5,2915	2,8417	2,0635	0,7783
233,7	22,8517	17,3437	5,508	3,115	2,3406	0,7744
262,9	22,4912	16,9949	5,4963	0,100	0,0718	0,0282

Para o sistema CO_2 (1)/Ácido Oleico (2)/Ácido Linoleico (3), os dados correlacionados pelo programa PE, mostraram um ajuste melhor quando comparado com a predição do ELV pelo EDEflash em relação aos dados experimentais de ZOU et al. (1990).

Para a descrição de sistemas multicomponentes, a utilização de uma matriz de parâmetros de interação de sistemas binários se mostrou equivalente em relação ao uso de parâmetros de interação de sistemas multicomponentes, no caso deste sistema e que pode ser verificado pela Figura 8.

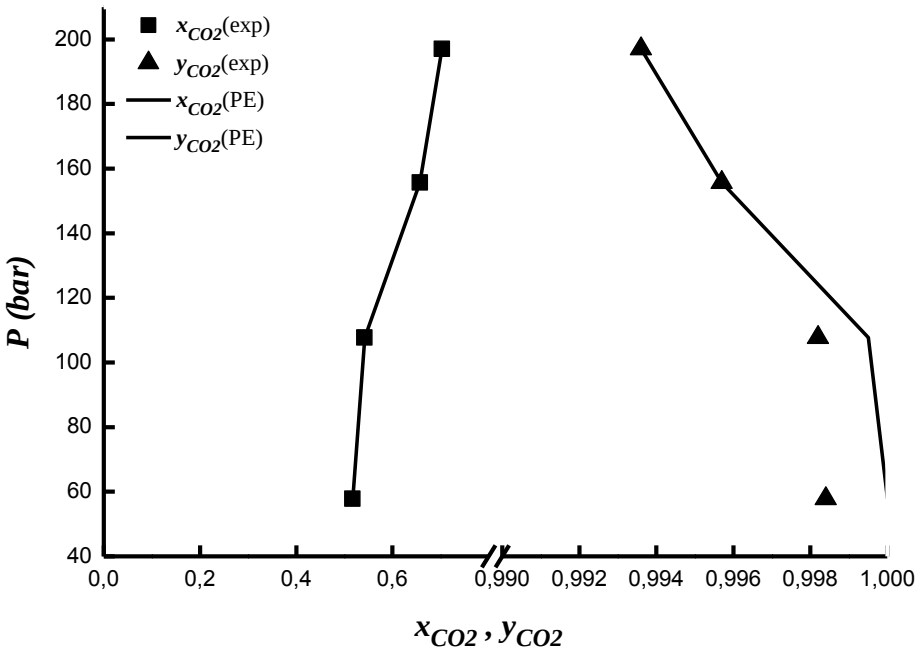

Figura 8 – Equilíbrio Líquido-Vapor para o sistema CO2 (1)/ Ácido Oleico (2)/ Ácido Linoleico (3) a 333,15K

De acordo com a Figura 9, verifica-se que os coeficientes de distribuição calculados estão em conformidade com os valores experimentais, observando a concentração de ácido oleico na fase líquida e, ácido linoleico na fase vapor.

Para a pressão de 107,7 bar a 333,15K os resultados dos coeficientes de distribuição mostram-se bem diferentes dos dados experimentais, mas em conformidade com a distribuição dos componentes nas fases de acordo com os dados experimentais.

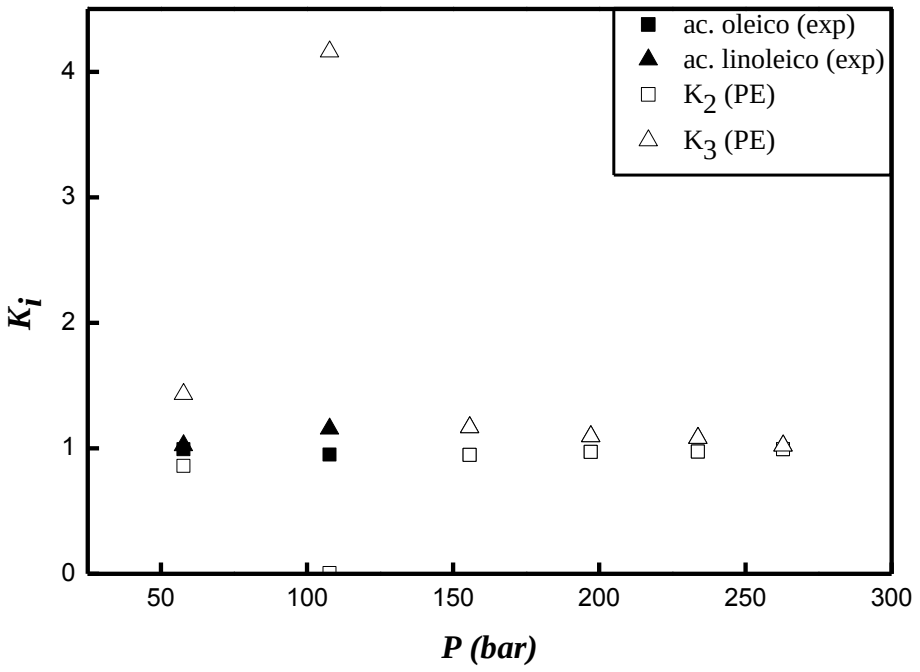

Figura 9 – Coeficiente de Distribuição calculado em base livre de solvente. K'i dos pseudo componentes do Ácido Oleico + Ácido Linoleico/CO_2 na isoterma 333,15 K determinados pelo PE.

5.2.2 Sistema CO_2 (1)/ Metil Miristato (2)/Metil Palmitato(3)

O sistema CO_2 (1)/ Metil Miristato (2)/ Metil Palmitato (3) medido por LOCKEMANN (1994) foi correlacionado com a equação de estado SRK, empregando as regras de mistura MKP2 e Quadrática no qual, para a regra de mistura Quadrática foi também utilizada para o cálculo do equilíbrio de fases utilizando parâmetros de interação ajustados (Tabelas 52 e 53) de medidas experimentais de sistemas binários de ésteres metílicos (INOMATA et al., 1989).

Tabela 52 – Parâmetro $\boldsymbol{k_{ij}}$ ajustado pela equação de estado SRK combinado com a regra de mistura Quadrática utilizado para o cálculo do equilíbrio de fases deste sistema multicomponente.

	CO_2	Metil Miristato	Metil Palmitato
CO_2		0,04480	0,05519
Metil Miristato	0,0448		
Metil Palmitato	0,05519		

Tabela 53 – Parâmetro $\boldsymbol{l_{ij}}$ ajustado pela equação de estado SRK combinado com a regra de mistura Quadrática utilizado para o cálculo do equilíbrio de fases deste sistema multicomponente.

	CO_2	Metil Miristato	Metil Palmitato
CO_2		-0,0017	-0,0017
Metil Miristato	-0,0017		
Metil Palmitato	-0,0017		

Os resultados dos parâmetros de interação binária, desvio médio para ambas as fases e função objetivo estão descritas nas Tabelas 54 a 56.

Tabela 54 – Parâmetros de interação binária para a correlação do sistema CO_2 (1)/ Metil Miristato (2)/ Metil Palmitato (3) determinado pelo programa PE empregando a equação de estado SRK com as regras de mistura MKP2 e Quadrática.

T (K)/P (bar)	Regra de mistura	k_{12}	k_{13}	k_{23}	l_{12}/λ_{12}	l_{13}/λ_{13}	l_{23}/λ_{23}
313,15 /70	MKP2	0,194	-0,00531	0,17832	0,20504	-0,25835	0,000
	QUAD	0,09013	0,21048	-0,01221	-0,04569	0,00417	-0,61372
313,15 /80	MKP2	0,09834	0,24645	0,08313	0,02584	0,26574	-0,00262
	QUAD	0,07273	0,06597	0,06740	-0,04034	-0,07342	0,09231
323,15 /70	MKP2	-0,17219	0,19217	0,12659	-0,64654	0,15506	0,79024
	QUAD	0,21616	0,24603	0,18264	0,15747	0,15385	-0,11584
323,15 /80	MKP2	0,02859	0,130	0,10571	-0,0757	0,00439	0,27451
	QUAD	0,07682	0,12997	0,14191	0,02786	0,05380	0,06135

Tabela 55 – Desvios médios absolutos em porcentagem molar para ambas as fases e funções objetivo determinados para a correlação do sistema CO_2 (1)/ Metil Miristato (2)/ Metil Palmitato (3) pelo programa PE, empregando a EDE SRK com as regras de mistura MKP2 e Quadrática.

P (bar)/ T(K)	Regra de Mistura	Δx_1	Δx_2	Δx_3	Δy_1	Δy_2	Δy_3	F.O.
70 /313,15	MKP2	1,2209	2,1538	2,2229	0,0849	0,0472	0,0395	2,4316
	QUAD	2,2879	1,0893	1,1987	0,0804	0,0415	0,0391	2,4200
80 /313,15	MKP2	1,1331	0,4635	0,6696	0,0418	0,0266	0,0156	1,9945
	QUAD	0,9025	0,4859	0,4166	0,037	0,0213	0,0166	1,9400
70 /323,15	MKP2	2,4475	1,0668	1,3806	0,0895	0,0521	0,0373	2,6807
	QUAD	1,8087	1,0924	0,7176	0,0843	0,0462	0,0382	2,5982
80 /323,15	MKP2	1,9153	1,4549	1,3665	0,0385	0,0227	0,0159	2,3194
	QUAD	1,1648	1,2418	1,0155	0,0381	0,0212	0,0171	2,3178

Tabela 56 – Desvios médios absolutos para ambas as fases do sistema CO_2 (1)/ Metil Miristato (2)/ Metil Palmitato (3) determinados pelo programa EDEflash, empregando a EDE SRK com a regra de mistura Quadrática utilizando os parâmetros de interação binária do sistema multicomponente e dos sistemas binários.

P (bar)/ T(K)	Regra de Mistura	Δx_1	Δx_2	Δx_3	Δy_1	Δy_2	Δy_3
70 /313,15	QUAD*	18,6585	7,2098	11,8785	16,2675	8,1526	8,159
	QUAD**	5,3471	3,2054	2,3816	0,1028	0,0622	0,0407
80 /313,15	QUAD*	26,1697	9,9372	16,7114	0,038	0,026	0,0129
	QUAD**	6,9793	3,7535	3,2261	0,0595	0,0367	0,0228
70 /323,15	QUAD*	1,8426	1,0567	1,532	0,084	0,0457	0,0383
	QUAD**	2,3021	1,5871	1,5821	0,0929	0,0531	0,0399
80 /323,15	QUAD*	1,3121	1,1767	0,7481	0,0383	0,0215	0,0170
	QUAD**	2,3214	1,3559	1,4215	0,0532	0,0335	0,0197

*Calculados com parâmetros de interação do sistema multicomponente ajustado; **Calculados com parâmetros de interação de sistemas binários de CO_2 (1) + Componente (i) ajustados.

Em relação ao sistema CO_2 (1)/ Metil Miristato (2)/ Metil Palmitato (3), as regras de mistura MKP2 e Quadrática, correlacionadas com o programa PE, obtiveram resultados semelhantes para ambas as fases.

Os resultados obtidos a partir do cálculo do equilíbrio com o programa EDEflash utilizando os parâmetros de interação de sistemas binários otimizados, quanto com os parâmetros de interação do sistema multicomponente ajustados, apresentaram desvios médios semelhantes quando comparado com os desvios médios do sistema correlacionado com o PE para a temperatura de 323,15K, demonstrando que este sistema pode ser bem representado tanto com a matriz de completa de parâmetros quanto pela matriz de parâmetros de sistemas binários do tipo CO_2/Componente(i).

A regra de mistura Quadrática quando correlacionada no PE, obteve os menores desvios médios quando comparados aos demais resultados para a mesma faixa de temperatura e pressão que pode ser verificado pela Figura 10.

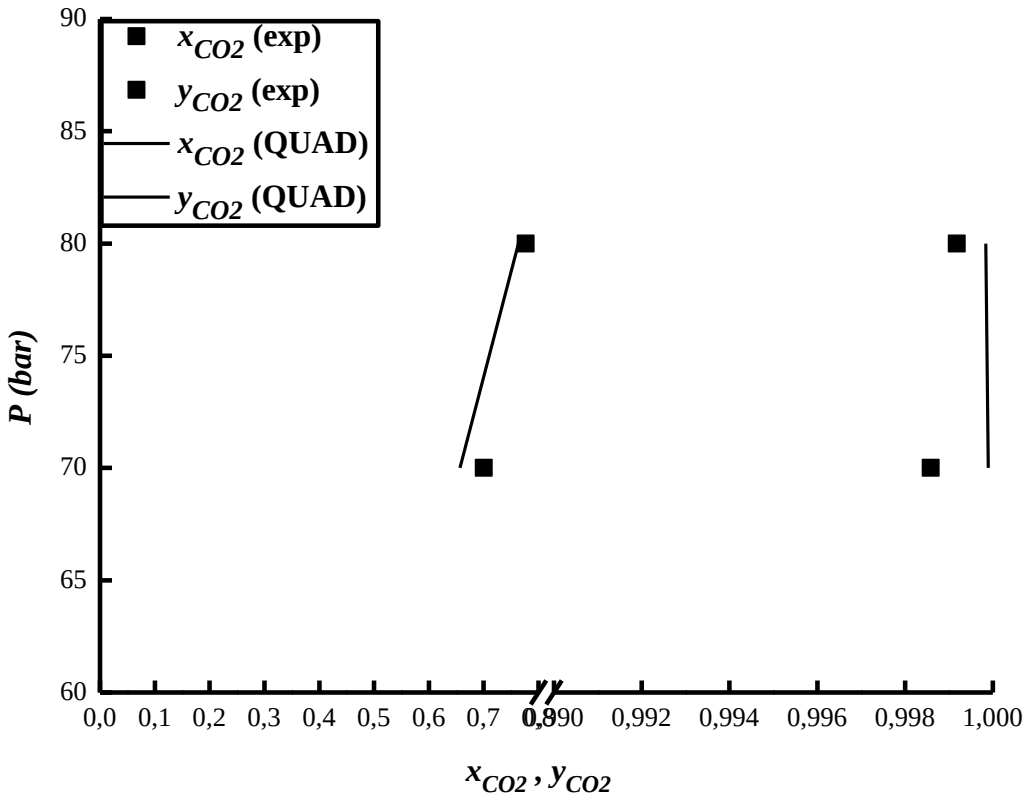

Figura 10 – Equilíbrio Líquido-Vapor para o sistema CO_2 (1)/ Metil Miristato (2)/ Metil Palmitato (3) calculada pela EDE SRK e regra de mistura Quadrática no PE a 323,15K.

Em relação a separação em um único estágio, Lockemann (1994) mostra que há uma dependência de α com a temperatura para uma composição constante da mistura e, a medida que a pressão aumenta, a volatilidade relativa do metil miristato em relação ao metil Palmitato decrescem tanto a 40°C e 50°C. A 40°C, a solubilidade a determinada pressão é superior a 50°C, implicando em volatilidades próximas a unidade.

Resultados semelhantes de comportamento aos dados experimentais foram encontrados com cálculo do ELV utilizando a EDE SRK com a regra de mistura Quadrática utilizando parâmetros de interação ajustados de sistemas binários como pode ser visto na figura 11.

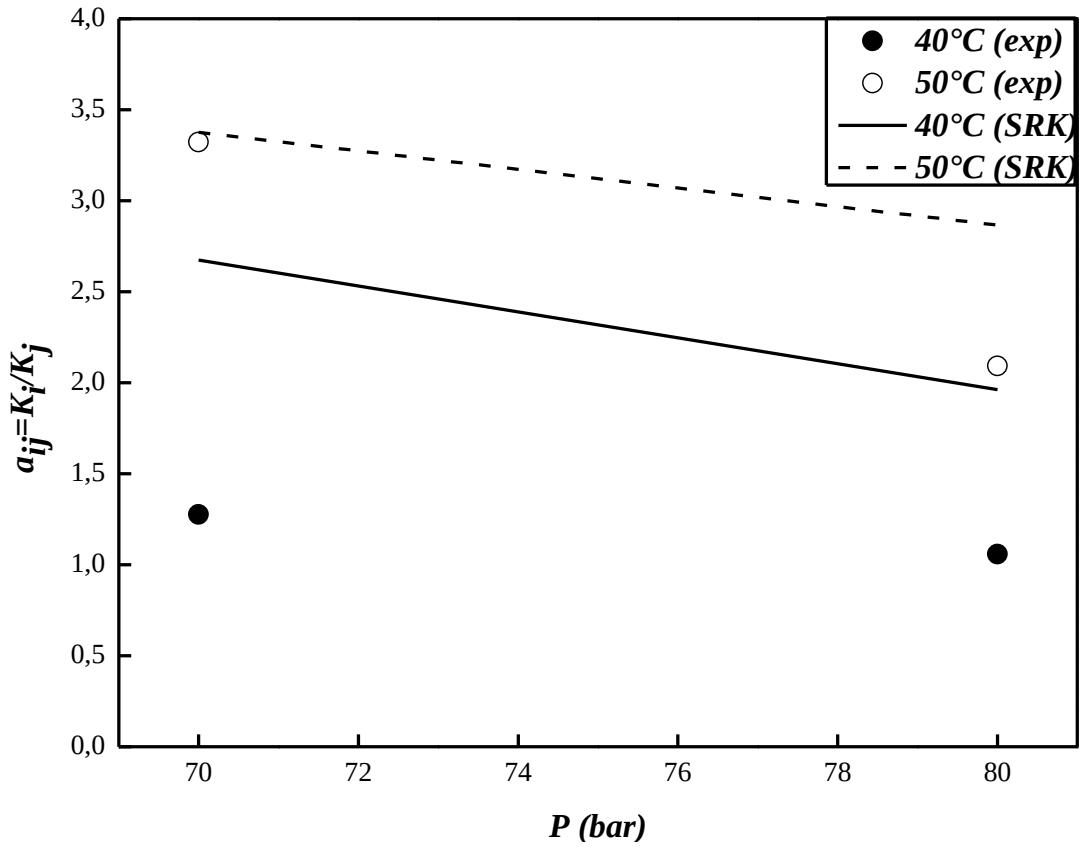

Figura 11 – Volatilidade relativa do sistema CO_2 – metil miristato – metil palmitato em função da pressão para a mistura $\boldsymbol{x_{MM}}/(\boldsymbol{x_{MM}}+\boldsymbol{x_{MP}}) = \mathbf{0,625}$ a 40°C e 50°C.

5.2.3 Sistema CO_2 (1)/Esqualeno (2)/Trioleína (3)/Ácido Oleico (4)

O sistema CO_2 (1)/ Esqualeno (2)/ Trioleína (3)/ Ácido Oleico (4) medido experimentalmente por SIMÕES & BRUNNER (1996) representa uma mistura modelo do óleo de oliva extra virgem comercial e, neste estudo foi correlacionado com a equação de estado SRK combinado a regra de mistura Quadrática e foi utilizada a metodologia já mencionada anteriormente de comparação.

Os resultados de parâmetros de interação binária, desvio médio em porcentagem molar para ambas as fases e função objetivo estão descritas nas Tabelas 57 a 59.

Tabela 57 – Parâmetros de interação binária para a correlação do sistema CO_2 (1)/ Esqualeno (2)/ Trioleína (3)/ Ácido Oleico (4) determinado pelo programa PE empregando a equação de estado SRK com a regra de mistura Quadrática.

T (K)/ P (bar)	Regra de mistura	k_{12}	k_{13}	k_{14}	k_{23}	k_{24}	k_{34}	l_{12}	l_{13}	l_{14}	l_{23}	l_{24}	l_{34}
338/ 215	QUAD	0,12509	0,08662	0,17058	0,04940	0,11564	0,01261	0,09683	0,22290	0,03140	0,09769	0,08841	0,10393
	QUAD*	0,09434	0,05912	0,05907	-	-	-	0,095053	0,04771	-0,01207	-	-	-
353/ 212	QUAD	0,19497	0,08237	0,13177	0,07469	0,10008	-0,05032	0,09796	0,20759	0,09396	0,09639	0,08429	0,10268
	QUAD*	0,09434	0,05912	0,05907	-	-	-	0,095053	0,04771	-0,01207	-	-	-
353/ 261	QUAD	0,17463	0,08641	0,10146	0,08537	0,05940	-0,05520	0,08086	0,22750	0,11153	0,18671	0,05476	0,11321
	QUAD*	0,09434	0,05912	0,05907	-	-	-	0,095053	0,04771	-0,01207	-	-	-

*Parâmetros de sistemas binários de CO_2 (1) + Componente (i) extraídas das Tabelas 41 para o Esqualeno, 36 para a Trioleína e 21 para o Ácido Oleico.

Tabela 58 – Desvios médios absolutos para ambas as fases e funções objetivo para a correlação do sistema CO_2 (1)/ Esqualeno (2)/ Trioleína (3)/ Ácido Oleico (4) determinado pelo programa PE, empregando a EDE SRK com a regra de mistura Quadrática.

T (K)/P (bar)	Δx_1	Δx_2	Δx_3	Δx_4	Δy_1	Δy_2	Δy_3	Δy_4	F.O
338/ 215	1,6203	0,0102	1,1107	0,4994	0,032	2,35E-05	0,0138	0,01822	4,7951
353/ 212	1,507	0,0187	1,0637	0,4245	0,043	3,99E-06	0,00517	0,03778	5,7195
353/ 261	0,8238	0,00931	0,6447	0,1698	0,0587	1,08E-04	0,0104	0,04815	5,4706

Tabela 59 – Desvios médios absolutos para ambas as fases do sistema CO_2 (1)/ Esqualeno (2)/ Trioleína (3)/ Ácido Oleico (4) determinados pelo programa EDEflash, empregando a EDE SRK com a regra de mistura Quadrática utilizando os parâmetros de interação binária do sistema multicomponente e de sistemas binários.

T (K)/P (bar)	Regra de Mistura	Δx_1	Δx_2	Δx_3	Δx_4	Δy_1	Δy_2	Δy_3	Δy_4
338/ 215	QUAD	10,8856	0,0657	7,4147912	3,405	-	0,00204	-	0,0357
	QUAD*	-	1,0584	55,1889	32,3221	0,0466	9,16E-04	0,0473	2,25E-04
353/ 212	QUAD	5,0946	0,0671	3,9255936	1,1019	-	0,00126	-	0,0432
	QUAD*	-	0,9860	54,7254	32,3695	0,0485	1,6E-04	0,0566	0,00786
353/ 261	QUAD	9,1842	0,0976	6,8650437	2,2216	-	0,00205	-	0,061
	QUAD*	-	1,0378	56,4901	33,7362	0,0819	8,1E-04	0,0598	0,023

*Preditos com parâmetros de interação de sistemas binários de CO_2 (1) + Componente (i)

Em relação ao sistema CO_2 (1)/ Esqualeno (2)/ Trioleína (3)/ Ácido Oleico (4), os melhores resultados foram obtidos pela regra de mistura Quadrática quando correlacionada pelo programa PE para ambas faixas de temperaturas e pressão.

Em relação ao cálculo do ELV realizado pelo programa EDEflash, não houve descrição da fase líquida tanto utilizando o parâmetros de interação do sistema multicomponente quanto dos sistemas binários, mas a fase vapor obteve melhores resultados quando correlacionado com os parâmetros binários.

Observa-se que à medida que a temperatura aumenta, os desvios médios absolutos diminuem, mostrando a influência da temperatura sobre o ELV, observando-se que a correlação melhora com o aumento da temperatura.

Em relação à análise termodinâmica da separação, dados experimentais medidos por SIMÕES et al. (1996) indicam que esqualeno e ácido oleico tendem a concentra-se na fase vapor, enquanto a trioleína na fase líquida. Resultados utilizando a EDE SRK com a regra de mistura Quadrática correlacionada no programa PE demonstram resultados similares aos experimentais. Resultados de ajustes feitos no EDEflash utilizando a matriz de parâmetros de interação do sistema multicomponente e, quando o ajuste utilizou os parâmetros de interação de sistemas binários, não houve descrição do comportamento dos dados experimentais como demonstrado na Tabela 60.

Tabela 60 – Coeficientes de partição experimentais e calculados através da equação de estado SRK combinada com a regra de mistura Quadrática para o sistema CO_2 (1)/ Esqualeno (2)/ Trioleína (3)/ Ácido Oleico (4)

P(bar) / T(K)	Programa	K_2	K_3	K_4
215 / 338	Experimental	6,0931	0,4315	2,1230
	PE	15,0348	0,1291	2,5871
212 / 353	Experimental	2,0717	0,1798	2,8539
	PE	12,629	0,2072	2,3468
261 / 353	Experimental	2,5048	0,2384	3,2299
	PE	10,1369	0,2372	2,8657

5.2.4 Sistema CO_2 (1)/ Ácido Oleico (2)/ Ácido Palmítico (3)/ Esqualeno (4) (PFAD0)

O sistema CO_2 (1)/ Ácido Oleico (2)/ Ácido Palmítico (3)/ Esqualeno (4) representa uma mistura modelo do destilado da desodorização do óleo de palma que foi medido experimentalmente por MACHADO (1998).

MACHADO (1998) correlacionou o sistema como pseudo-binário PFAD0/CO_2 com a regra de mistura RK-Aspen. Neste estudo, este sistema foi correlacionado com a equação de estado SRK com a regra de mistura Quadrática e foi utilizada a metodologia já mencionada anteriormente de comparação.

Os resultados de parâmetros de interação binária, desvio médio para ambas as fases e função objetivo estão descritas nas Tabelas 61 a 63.

Tabela 61 – Parâmetros de interação binária da correlação do sistema CO_2 (1)/ Ácido Oleico (2)/ Ácido Palmítico (3)/ Esqualeno (4) determinado pelo programa PE empregando a equação de estado SRK com a regra de mistura Quadrática.

T (K)/ P (bar)	Regra de mistura	k_{12}	k_{13}	k_{14}	k_{23}	k_{24}	k_{34}	l_{12}	l_{13}	l_{14}	l_{23}	l_{24}	l_{34}
333/	QUAD	0,09664	0,13578	0,12633	-0,01261	-0,01202	0,01929	-0,04884	-0,00263	0,11769	-0,07556	-0,01669	0,01425
200	QUAD*	0,07041	0,14832	0,12743	-	-	-	0,03357	-0,01190	0,10307	-	-	-
333/	QUAD	0,10539	0,12333	0,09234	0,02523	0,00887	-0,01025	-0,05772	0,05467	0,12982	-0,05269	0,00977	-0,00515
230	QUAD*	0,07041	0,14832	0,12743	-	-	-	0,03357	-0,01190	0,10307	-	-	-

*Parâmetros de sistemas binários de CO_2 (1) + Componente (i) extraídos das Tabelas 22 para os Ácidos Oleico e Palmítico e 42 para o Esqualeno

Tabela 62 – Desvios médios absolutos para ambas as fases e função objetivo determinados para correlação do sistema CO_2 (1)/ Ácido Oleico (2)/ Ácido Palmítico (3)/ Esqualeno (4) pelo programa PE, empregando a EDE SRK com a regra de mistura Quadrática.

T (K)/P (bar)	Δx_1	Δx_2	Δx_3	Δx_4	Δy_1	Δy_2	Δy_3	Δy_4	F.O
333/ 200	0,042444034	0,01778027	0,024542366	0,000121398	8,7483E-05	4,9253E-05	3,772E-05	5,0804E-07	3,2394
333/ 230	3,45127E-05	8,0558E-06	2,53397E-05	1,11714E-06	4,1632E-08	8,7293E-07	6,132E-07	2,9262E-09	0,1923

Tabela 63– Desvios médios absolutos para ambas as fases determinados pela predição do ELV pelo programa EDEflash, empregando a EDE SRK com a regra de mistura Quadrática utilizando os parâmetros de interação binária do multicomponente e de sistemas binários.

T (K)/P (bar)	Regra de Mistura	Δx_1	Δx_2	Δx_3	Δx_4	Δy_1	Δy_2	Δy_3	Δy_4
333/ 200	QUAD	0,0002698	0,00555441	0,0068724	0,001045515	0,002699058	0,002384308	0,00029886	1,319E-05
	QUAD*	0,074156801	0,03832	0,034284	0,001549383	0,00527054	0,005234819	1,03189E-05	2,1967E-05
333/ 230	QUAD	0,0364002	0,00946945	0,0275343	0,000601458	0,0037119	0,00306595	0,00062205	2,214E-05
	QUAD*	0,014250941	0,012829	0,0004748	0,000944366	0,00509696	0,005724079	0,000644118	1,4737E-05

*Preditos com parâmetros de interação de sistemas binários de CO_2 (1) + Componente (i)

Em relação ao sistema PFAD0, a correlação dos dados experimentais com o programa PE obtiveram resultados similares aos obtidos pela predição do ELV, utilizando parâmetros de interação do sistema multicomponente, feito pelo EDEflash para a temperatura de 333K e 200bar.

Para a temperatura 333 K e pressão de 230 bar, os resultados obtidos pelo PE obtiveram os menores erros em relação à pressão de 200 bar para a mesma temperatura.

Os resultados obtidos utilizando os parâmetros de interação de sistemas binários mostraram desvios médios abaixo de 8%, mostrando que este sistema foi bem descrito com esta matriz de parâmetros (Figura 12).

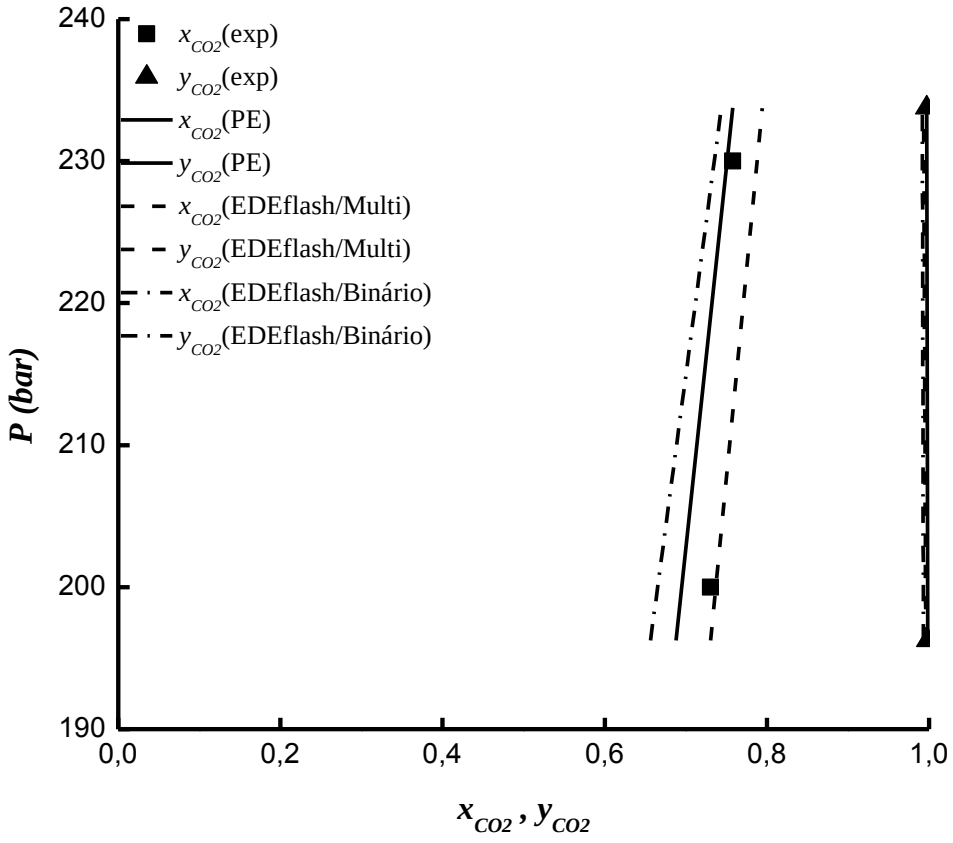

Figura 12 – Equilíbrio Líquido-Vapor para o sistema PFAD0 para EDE SRK e regra de mistura Quadrática a 333K

Em geral, os desvios médios obtidos por ambos os programas mostraram bons resultados em relação aos dados experimentais, mas em relação à análise termodinâmica da separação, os resultados obtidos pelo PE (Figura 13) foram mais condizentes com dos

coeficientes de distribuição experimentais publicados por MACHADO (1998) no qual o esqualeno e ácido palmítico enriquecem preferencialmente na fase vapor, enquanto o ácido oleico enriquece na fase líquida.

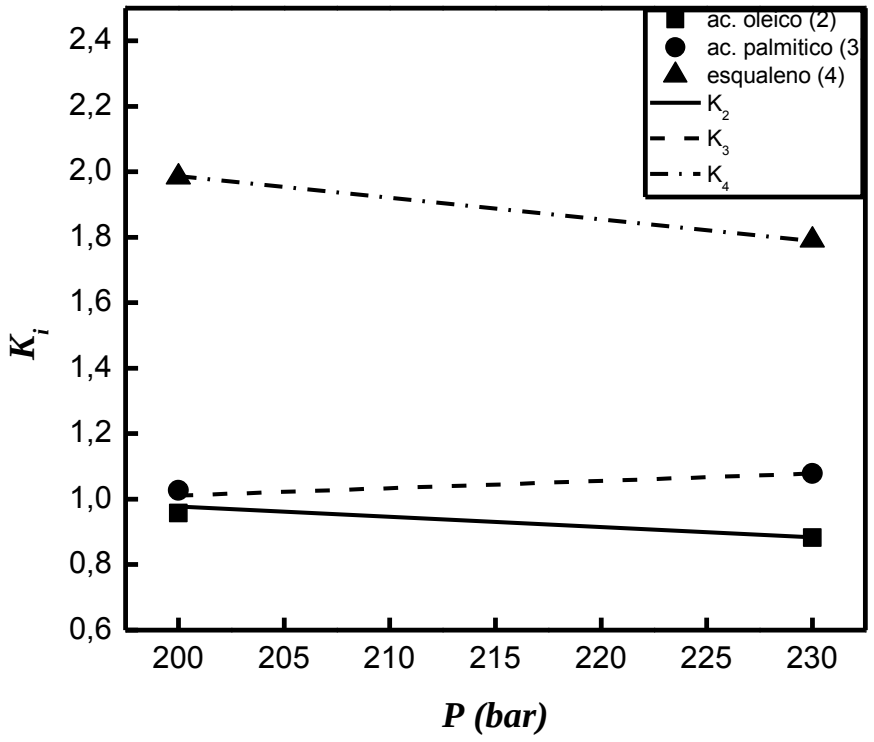

Figura 13 – Coeficiente de distribuição calculado em base livre de solvente. K'i dos pseudo componentes do sistema Ácido Oleico + Ácido Palmítico +Esqualeno/CO2 na isoterma 333 K correlacionado pelo programa PE.

5.2.5 Sistema CO_2 (1)/ Ácido Palmítico (2)/ Ácido Oleico (3)/ Ácido Linoleico (4)/ Esqualeno (5)/ α-Tocoferol (6) (PFAD2/PFAD5)

Para os sistemas multicomponentes PFAD2/CO_2 e PFAD5/CO_2 o programa PE não apresentou convergência para nenhuma isoterma. Desta forma, para estes sistemas foi utilizada apenas a abordagem do cálculo do ELV pelo programa EDEflash utilizando os parâmetros de interação de sistemas binários que obtiveram melhores resultados de convergência neste estudo.

Para ambos os sistemas foram utilizados os mesmos parâmetros de interação, pois a diferença entre ambos reside apenas na quantidade de α-Tocoferol presente na mistura em equilíbrio.

Neste estudo, para a montagem da matriz de parâmetros de interação, foram utilizados os parâmetros de interação binária $k_{12} = 0{,}14832$ e $l_{12} = -0{,}0119$ representando a interação CO_2/ Ácido Palmítico, $k_{13} = 0{,}07041$ e $l_{13} = 0{,}03357$ representando CO_2/ Ácido Oleico, $k_{14} = 0{,}05382$ e $l_{14} = 0{,}002$ representando CO_2/ Ácido Linoleico, $k_{15} = 0{,}12743$ e $l_{15} = 0{,}10307$ representando CO_2/ Esqualeno e, $k_{16} = 0{,}10815$e $l_{16} = 0{,}04422$ representando o sistema CO_2/α-Tocoferol, extraídos das Tabelas 22 para os Ácidos Palmítico e Oleico, 21 para o Ácido Linoleico, 42 para o Esqualeno e 42 para o α-Tocoferol.

Os resultados do cálculo do ELV para os sistemas PFAD2/CO_2 e PFAD5/CO_2 estão apresentados nas Tabelas 64 e 65, respectivamente.

Tabela 64 – Desvios médios absolutos para ambas as fases determinadas pela predição do ELV pelo programa EDEflash, empregando a EDE SRK com a regra de mistura Quadrática utilizando os parâmetros de interação binária de sistemas binários para o sistema PFAD2.

P(bar)	T(K)	Δx_1	Δx_2	Δx_3	Δx_4	Δx_5	Δx_6	Δy_1	Δy_2	Δy_3	Δy_4	Δy_5	Δy_6
200	333	3,891	3,490	0,319	0,49	0,092	0,32	0,72	0,00327	0,563	0,092	8,76E-4	0,062
230	333	3,111	2,982	0,113	0,41	0,075	0,32	0,83	0,038	0,672	0,104	0,00149	0,094
200	353	3,321	2,806	0,233	0,64	0,125	0,28	0,41	0,023	0,315	0,055	2,61E-4	0,012
230	353	3,087	2,440	0,282	0,67	0,129	0,22	0,62	5,61E-4	0,507	0,080	9,75E-4	0,034
260	353	3,073	2,499	0,331	0,58	0,098	0,26	0,84	0,076	0,684	0,101	8,92E-4	0,058
290	353	0,744	1,187	0,293	0,18	0,093	0,24	0,92	0,067	0,791	0,115	0,00155	0,082
200	373	7,067	5,249	1,281	0,64	0,118	0,12	0,21	0,015	0,155	0,029	2,44E-4	0,0032
230	373	4,443	3,569	0,597	0,53	0,112	0,17	0,38	0,012	0,305	0,052	5,01E-4	0,010
260	373	3,666	3,042	0,815	1,09	0,094	0,19	0,57	0,0452	0,483	0,073	9,67E-4	0,023
290	373	2,332	1,709	0,239	0,68	0,090	0,22	0,81	0,0312	0,67	0,097	0,00107	0,041

Tabela 65 – Desvios médios absolutos para ambas as fases determinadas pela predição do ELV pelo programa EDEflash, empregando a EDE SRK com a regra de mistura Quadrática utilizando os parâmetros de interação binária de sistemas binários para o sistema PFAD5.

P(bar)	T(K)	Δx_1	Δx_2	Δx_3	Δx_4	Δx_5	Δx_6	Δy_1	Δy_2	Δy_3	Δy_4	Δy_5	Δy_6
200	333	6,96	5,24	1,81	0,39	0,0936	0,39	0,658	0,01	0,532	0,107	2,09E-4	22,99
230	333	3,39	3,15	0,69	0,12	0,097	0,47	0,72	0,032	0,619	0,121	2,88E-4	47,98
200	353	4,78	3,66	1,28	0,27	0,103	0,33	0,39	0,02	0,306	0,066	6,73E-5	8,99
230	353	4,94	3,73	1,46	0,29	0,095	0,52	0,60	0,00751	0,488	0,097	1,12E-4	26,99
260	353	3,27	2,73	0,81	0,22	0,086	0,36	0,76	0,014	0,641	0,121	3,42E-4	61,98
290	353	1,72	1,76	0,13	0,13	0,073	0,19	0,79	0,08	0,732	0,133	6,18E-5	37,97
200	373	7,10	4,98	2,13	0,60	0,117	0,52	0,21	0,016	0,153	0,034	6,31E-6	4,99
230	373	4,29	3,16	1,16	0,48	0,092	0,37	0,39	0,025	0,305	0,063	4,96E-5	14,99
260	373	4,98	3,38	1,56	0,50	0,085	0,44	0,59	0,016	0,479	0,09	1,44E-4	33,99
290	373	4,17	2,83	1,27	0,44	0,072	0,38	0,77	0,002	0,648	0,116	5,07E-4	64,98

O sistema PFAD2 apresentou desvios médios absolutos que em comparação aos dados experimentais medidos por MACHADO (1998), mostrou bom ajuste, com erros abaixo de 10%.

Para o sistema PFAD5, os desvios médios obtidos para o cálculo do ELV utilizando parâmetros de interação de sistemas binários obtiveram erros similares ao do PFDA2, com exceção do α-tocoferol na fase gasosa, como pode ser visto nas Figuras 14 e 15.

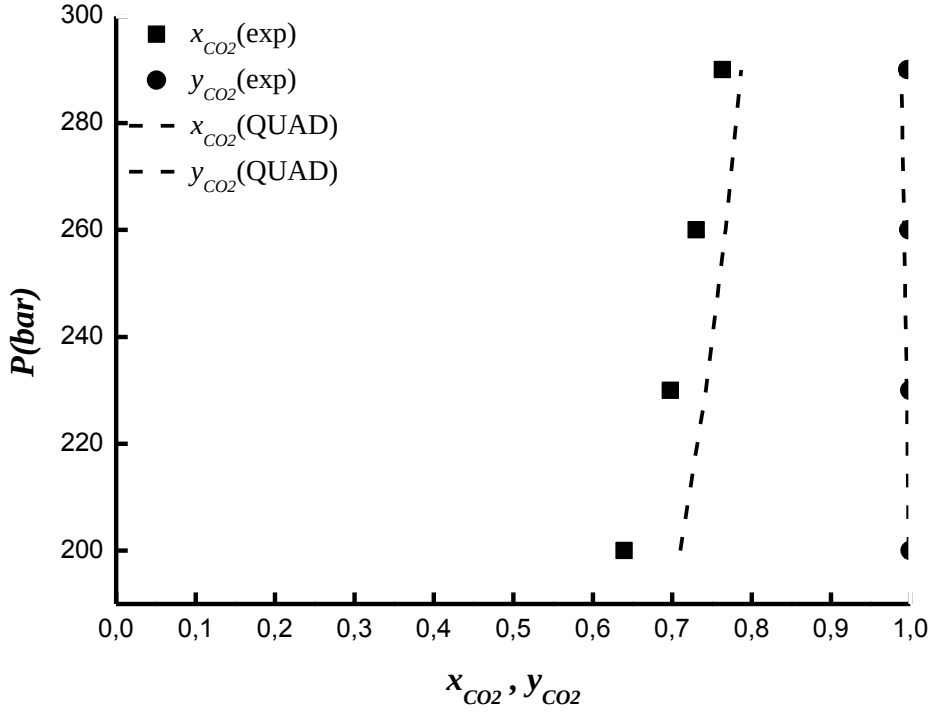

Figura 14 – Equilíbrio Líquido-Vapor para o sistema PFAD2 para EDE SRK e regra de mistura Quadrática a 373K.

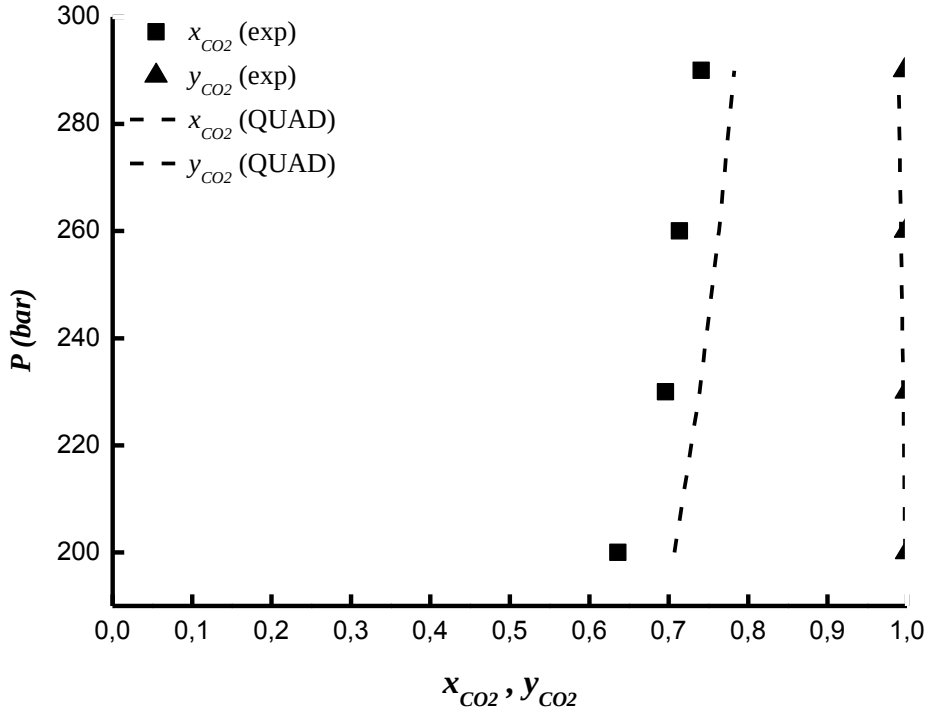

Figura 15 – Equilíbrio Líquido-Vapor para o sistema PFAD5 para EDE SRK e regra de mistura Quadrática a 373K

5.2.6 Sistema CO_2 (1)/Esqualeno (2)/Metil Oleato (3)

O sistema CO_2 (1)/ Esqualeno (2)/ Metil Oleato (3) medido por RUIVO et al (2004) representa uma mistura modelo do destilado da desodorização do processo de refino do óleo de oliva. RUIVO et al. (2004) correlacionou este sistema com a equação de estado SRK combinado com regra de mistura MKP3 utilizando o programa PE .

O estudo deste sistema foi realizado correlacionando com a EDE SRK com as regras de mistura MKP3, MKP2 e Quadrática utilizando a mesma metodologia dos sistemas anteriores.

As tabelas 66 a 68 apresentam os valores obtidos de parâmetros de interação binária, desvios médios absolutos para ambas as fases e função objetivo.

Tabela 66 – Parâmetros de interação binária para a correlação do sistema CO_2 (1)/ Esqualeno (2)/ Metil Oleato (3) determinado pelo programa PE empregando a equação de estado SRK com as regras de mistura MKP3, MKP2 e Quadrática.

T (K)/ P bar)	Regra de mistura	k_{12}	k_{13}	k_{23}	l_{12}	l_{13}	l_{23}	λ_{12}	λ_{13}	λ_{23}
313,2 / 111,5	MKP3	0,03069	0,01181	0,06495	0,01521	-0,00463	0,17745	0,00070	-0,06243	0,31357
	MKP2	0,06295	0,03944	-0,00057	-	-	-	0,04111	-0,00930	0,29384
	QUAD	0,01200	0,02082	0,06444	0,03875	0,06206	0,27250	-	-	-
	QUAD*	0,09434	0,05954	0,06704	0,095053	0,00903	-	-	-	-
313,2 / 130,9	MKP3	0,01216	0,11126	0,03784	0,02316	0,04023	0,13614	-0,03400	0,11701	0,05657
	MKP2	0,01938	0,05310	-0,02132	-	-	-	-0,03739	0,01463	0,12216
	QUAD	0,03990	0,04152	0,00890	0,00794	0,01654	0,07044	-	-	-
	QUAD*	0,09434	0,05954	-	0,06704	0,00903	-	-	-	-

*Parâmetros obtidos de sistemas binários de CO_2 (1) + Componente (i) extraídos das Tabelas 26 para o Metil Oleato e 41 para o Esqualeno

Tabela 67 – Desvios médios absolutos para ambas as fases e funções objetivo determinados para a correlação do sistema CO_2 (1)/ Esqualeno (2)/ Metil Oleato (3) pelo programa PE, empregando a EDE SRK com as regras de mistura MKP3, MKP2 e Quadrática.

T (K)/ P (bar)	Regra de Mistura	Δx_1	Δx_2	Δx_3	Δy_1	Δy_2	Δy_3	F.O.
313,2 / 111,5	MKP3	0,002221	0,001133	0,001122	0,000349	0,000104	0,0002782	2,1620592
	MKP2	0,001407	0,00079	0,000584	0,000232	0,000107	0,000131	2,1826742
	QUAD	0,04265	0,015496	0,027121	0,000674	9,68E-05	0,000611	2,83994131
313,2 / 130,9	MKP3	0,011994	0,005063	0,006931	0,00055	0,000138	0,000479	2,0128835
	MKP2	0,009039	0,003279	0,00576	0,000288	0,00014	0,000367	2,0459798
	QUAD	0,004662	0,001375	0,003288	0,00043	0,000149	0,000347	1,97822311

Tabela 68 – Desvios médios absolutos para ambas as fases determinadas pela predição do ELV pelo programa EDEflash, empregando a EDE SRK com a regra de mistura Quadrática utilizando os parâmetros de interação binária do multicomponente e de sistemas binários.

T (K)/ P (bar)	Regra de Mistura	Δx_1	Δx_2	Δx_3	Δy_1	Δy_2	Δy_3
313,2 / 111,5	QUAD	0,519944	0,23569	0,284288	0,117027	0,001778	0,1154277
	QUAD*	0,029703	0,003862	0,030376	0,0009	0,00028	0,0006535
313,2 / 130,9	QUAD	0,016279	0,018296	0,014391	0,001624	0,000167	0,0017368
	QUAD*	0,027027	0,006671	0,033548	0,001352	0,000595	0,0014586

*Preditos com parâmetros de interação de sistemas binários de CO_2 (1) + Componente (i)

Em relação ao sistema CO_2 (1)/ Esqualeno (2)/ Metil Oleato (3), obteve-se desvios médios absolutos em geral abaixo de 5% para ambas as fases e, observou-se que o incremento da pressão sobre o sistema, favoreceu a resultados mais próximos dos dados experimentais, salvo para cálculo do ELV, feito pelo EDEflash com parâmetros de interação do sistema multicomponente, para a temperatura de 313,2 K e 111,5 bar no qual se observou erros de até 52% para a fase líquida e de até 12% para a vapor.

A regra de mistura MKP3 obteve resultados similares aos correlacionados por RUIVO et al. (2004), demonstrando assim coerência entre os resultados obtidos para as demais regras de mistura.

A regra de mistura MKP2 quando utilizada com a EDE SRK, obteve melhor correlação para ambas as pressões utilizadas neste estudo.

Em geral, os resultados obtidos pela correlação de dados feitas pelo programa PE, obteve resultados melhores que os obtidos pelo cálculo do ELV do sistema multicomponente realizado no EDEflash com parâmetros de interação do mesmo, porém os resultados obtidos com parâmetros de interação de sistemas binários obteve resultado semelhante ao do sistema correlacionado com a regra de mistura Quadrática.

As Figuras 16 e 17 ilustram o comportamento do ELV realizados pelos programas PE e EDEflash com a EDE de SRK com as regras de mistura MKP3, MKP2 e Quadrática.

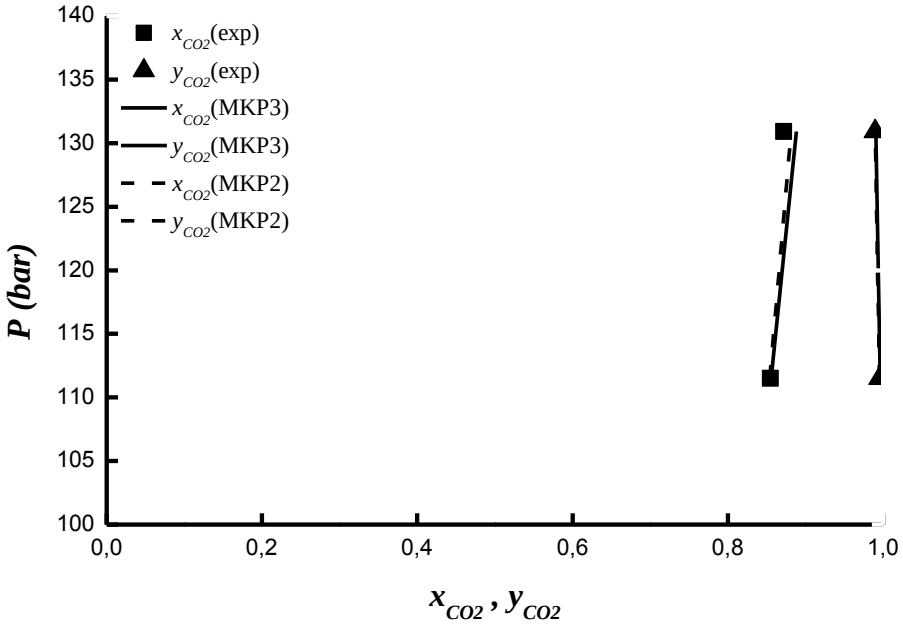

Figura 16 – Equilíbrio Líquido-Vapor para o sistema CO_2 (1)/ Esqualeno (2)/ Metil Oleato (3) correlacionado no PE a 313,2 K

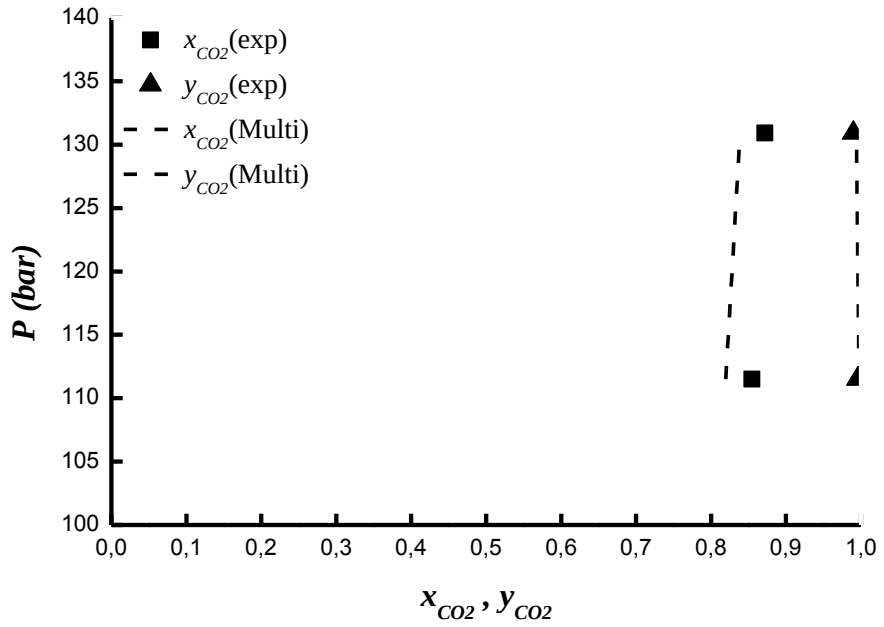

Figura 17 – Equilíbrio Líquido-Vapor para o sistema CO_2 (1)/ Esqualeno (2)/ Metil Oleato (3) predito o ELV no EDEflash a 313,2 K

Em relação à análise termodinâmica da separação, os resultados obtidos experimentalmente demonstram que o esqualeno concentra-se preferencialmente na fase líquida, enquanto o metil oleato na fase vapor.

Os resultados obtidos através de das correlações acima expostas demonstraram coeficientes de distribuição próximos aos calculados experimentalmente, exceto para os dados calculados através do ELV com os parâmetros de interação de sistema multicomponente a 313,2 K e 111,5 bar para a regra de mistura Quadrática, no qual não se verifica a separação de tais componentes que pode ser verificado pela Figura 18.

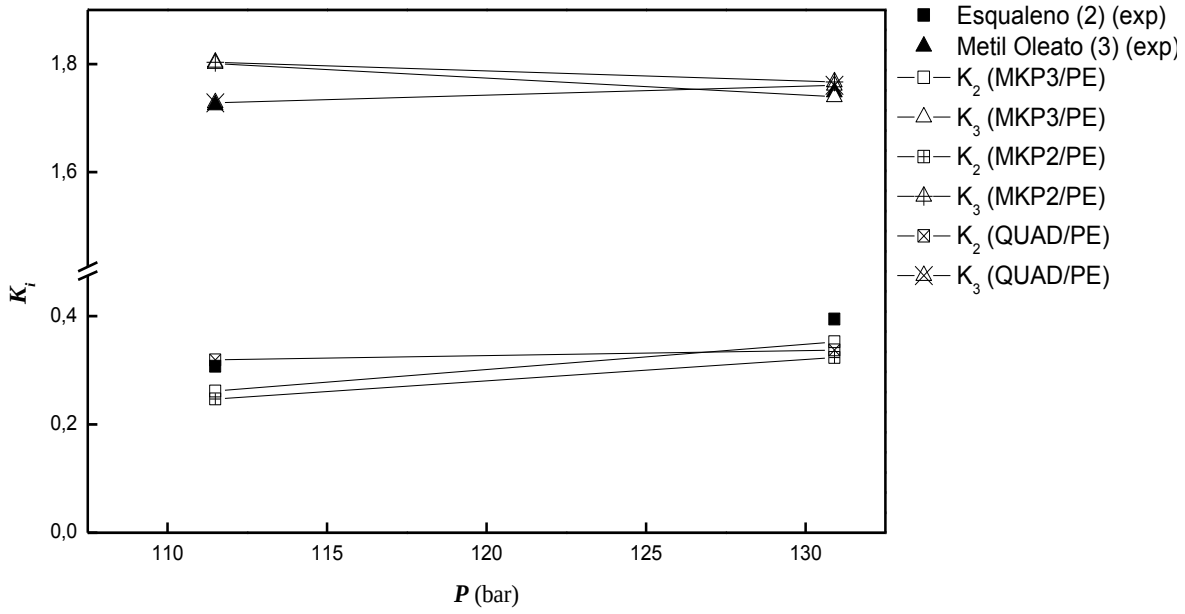

Figura 18 – Coeficiente de distribuição calculado em base livre de solvente. K'i dos pseudo componentes do sistema Esqualeno + Metil Oleato/CO2 na isoterma 313,2 K obtidos pela correlação no PE.

5.2.7 Sistema CO_2 (1)/Esqualeno (2)/ Ácido Oleico (3)

O sistema denominado CO_2 (1)/Esqualeno (2)/Ácido Oleico (3) representa a mistura modelo do resíduo do processo de refino do azeite que foi medido e correlacionado por RUIVO et al (2007) com a com a equação de estado PR combinado com a regra de mistura Quadrática utilizando o programa PE.

Neste estudo, este sistema foi correlacionado utilizando as equações de estado PR e SRK, sendo que para a primeira EDE foi correlacionada com a regra de mistura Quadrática para fins de comparação com os resultados de correlação do próprio autor, enquanto que para a segunda utilizou-se as regras de mistura MKP2 e QUAD e metodologia aplicada ao EDEflash utilizando a matriz de parâmetros de interação do sistema multicomponente correlacionado e de sistemas binários.

As tabelas 69 a 71 apresentam os valores obtidos de parâmetros de interação binária, desvios médios absolutos para ambas as fases e função objetivo.

Tabela 69 – Parâmetros de interação binária para a correlação do sistema CO_2 (1)/Esqualeno (2)/Ácido Oleico (3) determinado pelo programa PE empregando as equações de estado SRK e PR conforme metodologia mencionada anteriormente.

T (K)/ P (bar)	EDE	Regra de mistura	k_{12}	k_{13}	k_{23}	l_{12}/λ_{12}	l_{13}/λ_{13}	l_{23}/λ_{23}
333,2/140	SRK	MKP2	0,71160	-0,20405	0,11798	1,14169	-0,50816	-0,32529
	SRK	QUAD	-005048	0,09126	0,06502	0,00043	0,06230	0,20290
	PR	QUAD	0,04560	0,10789	-0,01744	-0,09064	0,08410	-0,03257
	SRK*	QUAD	0,07276	0,10445	-	0,10706	0,03994	-
333/180	SRK	MKP2	-0,06412	0,08647	-0,00089	-014188	-0,04722	0,01040
	SRK	QUAD	-0,01482	0,10107	0,08659	0,08924	0,06855	0,24585
	PR	QUAD	0,06686	0,11498	-0,00367	-0,04965	0,05879	-0,06673
	SRK*	QUAD	0,07276	0,10445	-	0,10706	0,03994	-
333,2/220	SRK	MKP2	0,03216	0,04275	0,02077	-0,02696	-0,11611	0,01394
	SRK	QUAD	0,05930	0,10943	0,00310	-0,05336	0,02725	-0,07486
	PR	QUAD	0,07398	0,11346	-0,00150	-0,01596	0,04318	-0,08514
	SRK*	QUAD	0,07276	0,10445	-	0,10706	0,03994	-

*Parâmetros obtidos de sistemas binários de CO_2 (1) + Componente (i) extraídos das Tabelas 42 para o Esqualeno e 22 para o Ácido Oleico

Tabela 70 – Desvios médios absolutos para ambas as fases e funções objetivo para a correlação do sistema CO_2 (1)/Esqualeno (2)/Ácido Oleico (3) determinado pelo programa PE, empregando as EDEs SRK e PR com as regras de mistura MKP2 e Quadrática.

T (K)/ P (bar)	EDE	Regra de mistura	Δx_1	Δx_2	Δx_3	Δy_1	Δy_2	Δy_3	F.O.
333,2/140	SRK	MKP2	0,0239563	0,008585	0,015371	4,57E-05	2,486E-05	2,29E-05	1,7849
	SRK	QUAD	0,000215	5,48E-05	0,00016	4,651E-05	2,065E-05	2,59E-05	1,5700
	PR	QUAD	0,021173	0,008559	0,012614	4,6E-05	1,8788E-05	2,72E-05	1,7418
333/180	SRK	MKP2	0,0350091	0,0093	0,025709	8,3E-05	1,97E-05	8,338E-05	1,7413
	SRK	QUAD	0,001872	0,0006	0,0012726	9,683E-05	1,345E-05	8,57E-05	1,2735
	PR	QUAD	0,016952	0,005876	0,011076	8,72E-05	1,4541E-05	7,42E-05	1,4208
333,2/220	SRK	MKP2	0,0077601	0,001953	0,005807	0,000246	2,844E-05	0,0002255	1,5651
	SRK	QUAD	0,004097	0,00163	0,0024676	0,0002439	2,651E-05	0,000225	1,5219
	PR	QUAD	0,004075	0,001605	0,002471	0,000238	2,6723E-05	0,000221	1,5056

Tabela 71 – Desvios médios absolutos para ambas as fases determinadas pela predição do ELV pelo programa EDEflash, empregando a EDE SRK com a regra de mistura Quadrática utilizando os parâmetros de interação binária do multicomponente e de sistemas binários.

T (K)/ P (bar)	Regra de Mistura	Δx_1	Δx_2	Δx_3	Δy_1	Δy_2	Δy_3
333,2/140	QUAD	0,348655	0,221924	0,131471	0,083184	0,079506	0,0037307
	QUAD*	0,038248	0,029226	0,042004	0,000255	0,000217	4,64E-05
333,2/180	QUAD	0,046561	0,016463	0,041045	9,25E-05	7,83E-05	0,000124
	QUAD*	0,025467	0,018843	0,041373	0,000715	0,000539	0,000176
333,2/220	QUAD	0,011106	0,025478	0,023607	0,000197	0,000185	0,0003644
	QUAD*	0,013729	0,019057	0,029444	0,001163	0,00076	0,000406

*Preditos com parâmetros de interação de sistemas binários de CO_2 (1) + Componente (i)

Para o sistema do sistema CO_2 (1)/Esqualeno (2)/Ácido Oleico (3), obtiveram-se desvios médios absolutos em geral abaixo de 5% para ambas as fases e, observou-se que o incremento da pressão sobre o sistema, fez com que os resultados obtivessem desvios maiores em relação aos dados experimentais.

Para cálculo do ELV com o EDEflash, com parâmetros de interação do sistema multicomponente para a temperatura de 333,2 K e 140 bar, observou-se desvios absolutos de até 35% para a fase líquida e de até 9% para a vapor.

Resultados da correlação para equação de estado PR empregando a regra de mistura Quadrática obtida neste estudo teve resultados semelhantes aos obtidos por RUIVO et al. (2007) e que pode ser verificado na Figura 19.

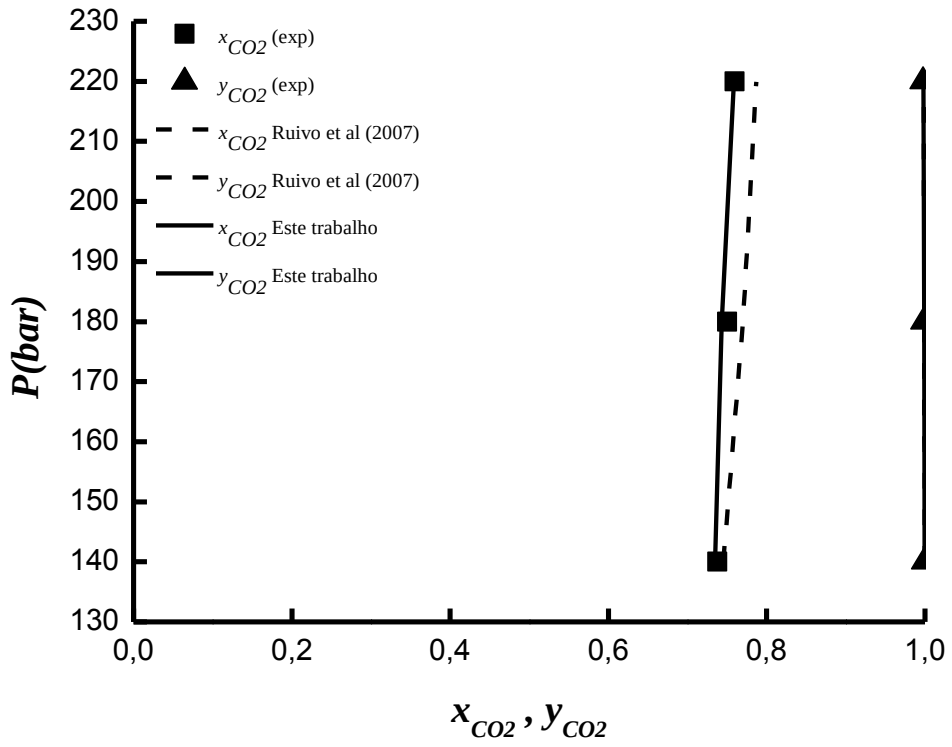

Figura 19 – Equilíbrio Líquido-Vapor para o sistema CO_2 (1)/ Esqualeno (2)/ Ácido Oleico (3) correlacionado no PE com a EDE PR combinada com a regra de mistura Quadrática a 333,2K

A equação de estado SRK empregando a regra de mistura Quadrática obteve os melhores resultados para a faixa de pressão estudada, em relação a demais correlações feitas neste estudo.

Resultados semelhantes aos correlacionados no PE, foram conseguidos com a EDE SRK com a regra de mistura Quadrática utilizando os parâmetros de interação do sistema multicomponente correlacionado no EDEflash e que pode ser visto na Figura 20.

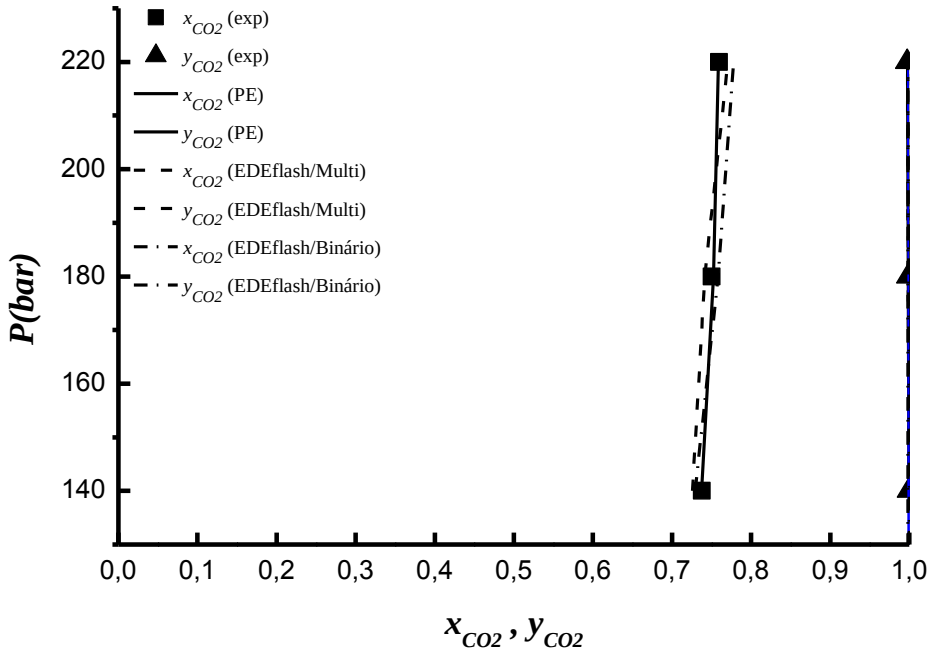

Figura 20 – Equilíbrio Líquido-Vapor para o sistema CO_2 (1)/ Esqualeno (2)/ Ácido Oleico (3) utilizando a EDE SRK combinada com a regra de mistura Quadrática a 333,2K

No que concerne à análise termodinâmica da separação, o esqualeno concentra-se preferencialmente na fase gás, enquanto o ácido oleico na fase líquida. O aumento de pressão faz com que o coeficiente de distribuição do esqualeno diminua e do ácido oleico aumente, porém concentrando-se como já exposto.

As equações de estado PR, correlacionada com a regra de mistura Quadrática, e SRK, correlacionada com as regras de mistura MKP2 e QUAD, no PE obtiveram resultados de coeficientes de distribuição semelhantes entre si e quando comparados com os dados experimentais (Figura 21).

Para a equação de SRK com a regra de mistura Quadrática calculada no EDEflash com parâmetros de interação de sistemas binários mostrou desacordo os dados experimentais, uma vez que o esqualeno concentrou-se na fase líquida e o ácido oleico na fase vapor.

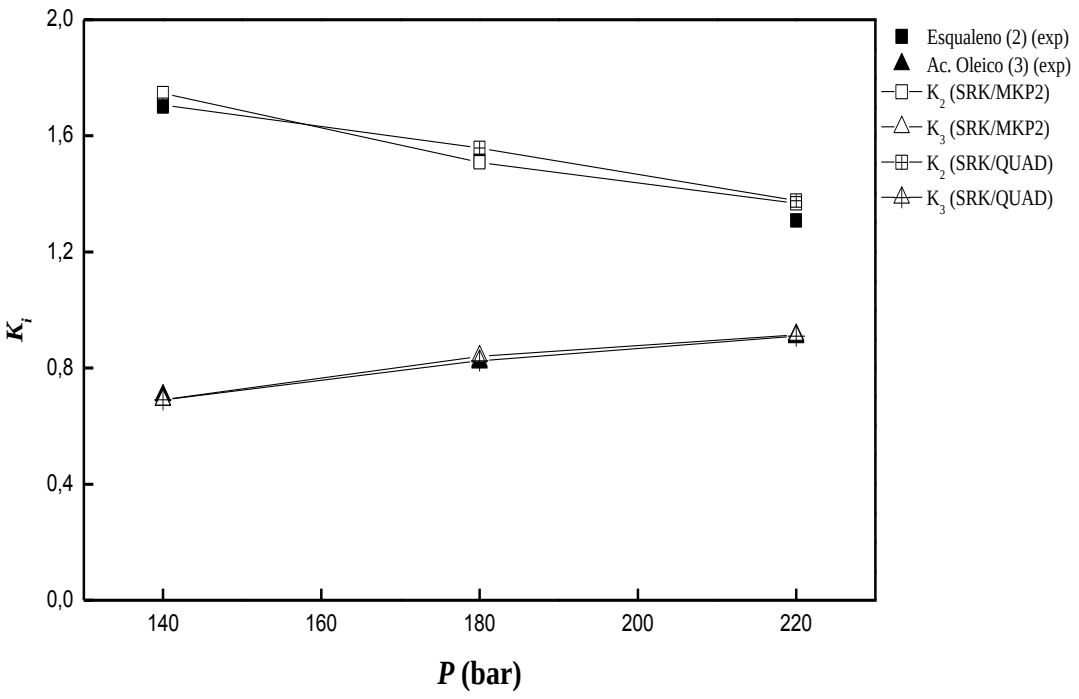

Figura 21 – Coeficiente de distribuição calculado em base livre de solvente. K'i dos pseudo componentes do sistema Esqualeno + Ácido Oleico/CO_2 correlacionado no PE na isoterma 333,2 K.

5.2.8 Sistema CO_2 (1)/ Metil Miristato (2)/ Metil Palmitato (3)/ Metil Oleato (4)/ Metil Estearato (5)

O sistema CO_2/ Metil Miristato/ Metil Palmitato/ Metil Linoleato + Metil Oleato/ Metil Estearato/ Monoglicerídeos/ α-Tocoferol/ Caroteno foi medido experimentalmente por Chuang (2006) e, para este estudo foi transformado em CO_2 (1)/ Metil Miristato(2)/ Metil Palmitato (3)/ Metil Oleato (4)/ Metil Estearato(5) desprezando-se os componentes minoritários e considerando a mistura metil linoleato + metil oleato como apenas metil oleato, uma vez que experimentalmente não foi possível a separação destes dois ésteres.

Este sistema de ésteres, em base livre de CO_2, foi normatizado para base centesimal e convertido para base em CO_2 para que este fosse correlacionado utilizando o programa PE e calculado utilizando os programas PE e EDEflash.

O sistema CO_2 (1)/ Metil Miristato(2)/ Metil Palmitato (3)/ Metil Oleato (4)/ Metil Estearato(5) foi correlacionado utilizando a equação de estado SRK empregando a regra de mistura Quadrática e, foi feito o cálculo do ELV com o mesma equação de estado e regra de mistura utilizando os parâmetros de interação do sistema multicomponente e de sistemas binários otimizados de dados experimentais (INOMATA et al., 1989; FANG et al., 2004).

Em relação à correlação dos dados de equilíbrio do sistema multicomponente utilizando o programa PE2000, não possível obter os parâmetros de interação do sistema multicomponente e, sendo assim, foi feito o cálculo do equilíbrio líquido-vapor utilizando os parâmetros de interação de sistemas binários otimizados com a equação de estado SRK empregando a regra de mistura Quadrática (Tabelas 72 e 73).

Tabela 72 – Parâmetro $\boldsymbol{k_{ij}}$ ajustado pela equação de estado SRK combinado com a regra de mistura Quadrática utilizado para o cálculo do equilíbrio de fases deste sistema multicomponente.

	CO_2	Metil Miristato	Metil Palmitato	Metil Oleato	Metil Estearato
CO_2		0,04480	0,05519	0,05954	0,05688
Metil Miristato	0,04480				
Metil Palmitato	0,05519				
Metil Oleato	0,05954				
Metil Estearato	0,05688				

Tabela 73 – Parâmetro $\boldsymbol{l_{ij}}$ ajustado pela equação de estado SRK combinado com a regra de mistura Quadrática utilizado para o cálculo do equilíbrio de fases deste sistema multicomponente.

	CO_2	Metil Miristato	Metil Palmitato	Metil Oleato	Metil Estearato
CO_2		-0,00170	-0,00170	0,00903	-0,00733
Metil Miristato	-0,00170				
Metil Palmitato	-0,00170				
Metil Oleato	0,00903				
Metil Estearato	-0,00733				

O cálculo do ELV feito com os programas PE2000 e EDEflash utilizando a EDE SRK com a regra de mistura Quadrática, mostraram resultados similares como pode ser visto nas Tabelas 74 e 75. Para ambos os programas, os erros absolutos tanto para a fase líquida, quanto para a fase vapor obtidos pelo cálculo do equilíbrio de fases não foram muito bons.

Tabela 74 – Desvios médios absolutos em porcentagem mássica para ambas as fases para o cálculo do ELV utilizando a equação de estado SRK com a regra de mistura Quadrática com o auxílio do programa PE.

Δw_{x_1}	Δw_{x_2}	Δw_{x_3}	Δw_{x_4}	Δw_{x_5}	Δw_{y_1}	Δw_{y_2}	Δw_{y_3}	Δw_{y_4}	Δw_{y_5}
23,882	0,248	10,534	12,045	1,056	10,669	0,095	3,784	6,422	0,369

Tabela 75 – Desvios médios absolutos em porcentagem mássica para ambas as fases para o cálculo do ELV utilizando a equação de estado SRK com a regra de mistura Quadrática com o auxílio do programa EDEflash.

Δw_{x_1}	Δw_{x_2}	Δw_{x_3}	Δw_{x_4}	Δw_{x_5}	Δw_{y_1}	Δw_{y_2}	Δw_{y_3}	Δw_{y_4}	Δw_{y_5}
27,165	0,348	13,163	12,527	1,127	13,487	0,089	4,706	8,121	0,571

5.2.9 Sistemas CO_2/Ésteres Etílicos do Óleo de Palma e CO_2/ Ésteres Etílicos do Óleo de Murumuru

Os sistemas pseudo-binários CO_2/ Ésteres Etílicos do Óleo de Palma e CO_2/Ésteres Etílicos do Óleo de Murumuru foram medidos experimentalmente por AZEVEDO (2007) e, que podem ser vistos na Tabela 76.

Tabela 76 – Equilíbrio Líquido-Gás Experimental dos Sistemas Pseudo-binários (em fração em massa de CO_2)

Sistemas	**Pressão (bar)**	**T (K)**	x_{CO_2}	y_{CO_2}
Ésteres etílicos do óleo de dendê/ CO_2	80	333,15	0,6685	0,9996
	100	333,15	0,7820	0,9991
	120	333,15	0,8005	0,9990
	140	333,15	0,9459	0,9497
Ésteres etílicos do óleo de dendê/ CO_2	84	353,15	0,2189	0,9999
	104	353,15	0,4488	0,9996
	122	353,15	0,7219	0,9992
	164	353,15	0,9760	0,9973
Ésteres etílicos do óleo de murumuru / CO_2	90	333,15	0,5573	0,9995
	122	333,15	0,6188	0,9974
	144	333,15	0,9132	0,9887
	172	333,15	0,9615	0,9639

Nas Tabelas 77 e 78 estão apresentadas as composições de cada éster etílico da mistura de ésteres para cada condição experimental de equilíbrio de fases determinado por AZEVEDO (2007).

Tabela 77– Composição das Fases Líquida e Gás do Sistema Multicomponente Ésteres Etílicos de Óleo de Dendê/CO2 (em base livre de CO2).

T (K)	P (bar)	Fase líquida (fração em massa)						Fase gás (fração em massa)					
		eC12:0	eC14:0	eC16:0	eC18:0	eC18:1	eC18:2	eC12:0	eC14:0	eC16:0	eC18:0	eC18:1	eC18:2
333,15	80	0,0	0,00934	0,38185	0,06016	0,39719	0,10687	0,0	0,01404	0,33341	0,06024	0,40929	0,11827
333,15	100	0,0	0,00816	0,35004	0,05791	0,37328	0,10004	0,00538	0,02257	0,48379	0,04884	0,34115	0,07589
333,15	120	0,0	0,00929	0,38028	0,06079	0,40035	0,10668	0,00981	0,02175	0,42598	0,04401	0,36644	0,09264
333,15	140	0,00297	0,01157	0,37660	0,04945	0,34079	0,08505	0,0	0,01082	0,39858	0,05851	0,39435	0,10662
353,15	84	0,0	0,00943	0,39495	0,06357	0,41778	0,11308	0,0	0,0	0,67581	0,0	0,26772	0,06974
353,15	104	0,0	0,00936	0,39427	0,06329	0,41395	0,11375	0,01387	0,02984	0,53291	0,03301	0,27143	0,07396
353,15	122	0,0	0,01828	0,20990	0,04905	0,22497	0,07317	0,01080	0,02616	0,53168	0,04212	0,32042	0,08660
353,15	164	0,0028	0,0117	0,4121	0,0556	0,4008	0,0855	0,0052	0,0166	0,4570	0,0474	0,3483	0,0883

Tabela 78 – Composição das Fases Líquida e Gás do Sistema Multicomponente Ésteres Etílicos de Óleo de Murumuru/CO2 (em base livre de CO_2)

T (K)	P (bar)	Fase líquida (fração em massa)						Fase gás (fração em massa)					
		eC12:0	eC14:0	eC16:0	eC18:0	eC18:1	eC18:2	eC12:0	eC14:0	eC16:0	eC18:0	eC18:1	eC18:2
333,15	90	0,49381	0,34524	0,06721	0,03144	0,07508	0,02459	0,62153	0,18321	0,01405	0,0	0,0	0,0
333,15	122	0,50579	0,34937	0,06700	0,03088	0,07381	0,02391	0,51973	0,18594	0,02308	0,00551	0,01531	0,00500
333,15	144	0,57008	0,36340	0,06569	0,02902	0,07075	0,02294	0,54326	0,25571	0,03228	0,00969	0,02536	0,00815
333,15	172	0,47547	0,25762	0,03762	0,01341	0,03464	0,01126	0,52250	0,27789	0,03932	0,01291	0,03358	0,01087

Os sistemas acima foram correlacionados utilizando a Equação de Estado SRK combinada com a regra de mistura Quadrática utilizando o programa EDEflash por AZEVEDO (2007) como sistemas pseudo-binários cujas propriedades utilizadas foram calculadas utilizando a Regra de Kay e, expostas na Tabela 79.

Tabela 79 – Propriedades Termofísicas das Substâncias Puras e Pseudo puras

Substância	**M** $(g/gmol)$	Tc **(K)**	Pc **(bar)**	ω
CO_2	44,00	304,12	73,74	0,2250
Ésteres etílicos de óleo de palma	299,62	741,72	11,01	0,9662
Ésteres etílicos de óleo de murumuru	247,35	695,22	14,11	0,8248

Neste trabalho, os sistemas de AZEVEDO (2007) foram correlacionados como multicomponentes utilizando o programa PE convertidas em misturas modelos de 5 componentes, considerando apenas os constituintes do óleo de maior composição, devido a limitação do programa utilizado.

Os sistemas multicomponentes medidos experimentalmente foram normatizados para as misturas modelos em estudo em base livre de CO_2 (Tabelas 80, 81 e 82) e, convertidos em base do solvente para poder realizar a simulação utilizando a EDE SRK combinada com a regra de mistura Quadrática para comparação com os resultados obtidos para o sistema pseudo-binário.

Tabela 80 – Composição das Fases Líquida e Vapor do Sistema Multicomponente Ésteres Etílicos de Óleo de Dendê/CO2 normatizados para a mistura modelo Etil Palmitato (2)/ Etil Estearato (3)/ Etil Oleato (4)/ Etil Linoleato (5)(em base livre de CO2) a 333,15 K.

P(bar)	x_2	x_3	x_4	x_5	y_2	y_3	y_4	y_5
80	0,4036	0,0636	0,4198	0,1129	0,3619	0,0654	0,4443	0,1283
100	0,3972	0,0657	0,4236	0,1135	0,5094	0,0514	0,3592	0,0799
120	0,4011	0,0641	0,4223	0,1125	0,4585	0,0474	0,3944	0,0997
140	0,4421	0,05805	0,4000	0,0998	0,4160	0,0611	0,4116	0,1113

Tabela 81– Composição das Fases Líquida e Vapor do Sistema Multicomponente Ésteres Etílicos de Óleo de Dendê/CO2 normatizados para a mistura modelo Etil Palmitato (2)/ Etil Estearato (3)/ Etil Oleato (4)/ Etil Linoleato (5)(em base livre de CO_2) a 353,15 K.

P(bar)	x_2	x_3	x_4	x_5	y_2	y_3	y_4	y_5
84	0,3992	0,0643	0,4223	0,1143	0,6669	0	0,2642	0,0688
104	0,4002	0,0642	0,4201	0,1155	0,5847	0,0362	0,2978	0,0812
122	0,3767	0,0880	0,4038	0,1313	0,5421	0,0429	0,3267	0,0883
164	0,4319	0,0583	0,4201	0,0896	0,4856	0,0504	0,3701	0,0938

Tabela 82 – Composição das Fases Líquida e Vapor do Sistema Multicomponente Ésteres Etílicos de Óleo de Murumuru/CO2 normatizados para a mistura modelo Etil Laurato (2)/ Etil Miristato (3)/ Etil Estearato (4)/ Etil Oleato (5) (em base livre de CO_2) a 333,15 K.

P(bar)	x_2	x_3	x_4	x_5	y_2	y_3	y_4	y_5
90	0,5222	0,3651	0,0333	0,0794	0,7723	0,2276	0	0
122	0,5269	0,3639	0,0322	0,0769	0,7154	0,2559	0,0076	0,0211
144	0,5517	0,3517	0,0281	0,0685	0,6514	0,3066	0,0116	0,0304
172	0,6087	0,3298	0,0172	0,0444	0,6169	0,3281	0,0152	0,0396

Os sistemas multicomponentes acima, depois de convertidos em base de CO_2, foram implementados no programa PE, para que o mesmo realizasse a correlação dos dados experimentais. Assim como para o sistema de Ésteres de CHUANG (2006), não foi possível obter os parâmetros de interação binária do sistema multicomponente.

Deste modo, foram realizados os cálculos de ELV para os sistemas de Ésteres Etílicos do Óleo de Dendê e do Óleo de Murumuru utilizando parâmetros de interação de sistemas binários ajustados com a EDE SRK combinada com a regra de mistura Quadrática para cada sistema (Tabelas 83, 84, 85 e 86).

Tabela 83 – Parâmetro k_{ij} ajustado pela equação de estado SRK combinado com a regra de mistura Quadrática utilizado para o cálculo do equilíbrio de fases dos sistemas multicomponentes dos Ésteres de Etílicos do Óleo de Palma a 333,15K e 353,15K.

	CO_2	Etil Palmitato	Etil Esterato	Etil Oleato	Etil Linoleato
CO_2		0,00269	0,05793	0,06435	0,05294
Etil Palmitato	0,00269				
Etil Esterato	0,05793				
Etil Oleato	0,06435				
Etil Linoleato	0,05294				

Tabela 84 – Parâmetro l_{ij} ajustado pela equação de estado SRK combinado com a regra de mistura Quadrática utilizado para o cálculo do equilíbrio de fases dos sistemas multicomponentes dos Ésteres de Etílicos do Óleo de Palma a 333,15K e 353,15K.

	CO_2	Etil Palmitato	Etil Esterato	Etil Oleato	Etil Linoleato
CO_2		-0,09127	0,03197	0,00984	-0,00619
Etil Palmitato	-0,09127				
Etil Esterato	0,03197				
Etil Oleato	0,00984				
Etil Linoleato	-0,00619				

Tabela 85 – Parâmetro k_{ij} ajustado pela equação de estado SRK combinado com a regra de mistura Quadrática utilizado para o cálculo do equilíbrio de fases do sistema multicomponente dos Ésteres de Etílicos do Óleo de Murumuru a 333,15K.

	CO_2	Etil Laurato	Etil Miristato	Etil Estearato	Etil Oleato
CO_2				0,05793	0,06435
Etil Laurato					
Etil Miristato					
Etil Estearato	0,05793				
Etil Oleato	0,06435				

Tabela 86 – Parâmetro l_{ij} ajustado pela equação de estado SRK combinado com a regra de mistura Quadrática utilizado para o cálculo do equilíbrio de fases do sistema multicomponente dos Ésteres de Etílicos do Óleo de Murumuru a 333,15K.

	CO_2	Etil Laurato	Etil Miristato	Etil Estearato	Etil Oleato
CO_2				0,03197	0,00984
Etil Laurato					
Etil Miristato					
Etil Estearato	0,03197				
Etil Oleato	0,00984				

Os parâmetros do etil palmitato (Tabelas 83 e 84) foram ajustados apenas para este sistema, pois este componente representa 39,8% da mistura de ésteres e, sendo de fundamental importância para o cálculo do equilíbrio de fases.

Para as Tabelas 85 e 86, até o presente estudo não foram encontrados dados na literatura sobre os sistemas binários CO_2/Etil Laurato e CO_2/Etil Miristato para que pudessem ser ajustados para o cálculo do ELV do sistema multicomponente dos Ésteres Etílicos do Óleo de Murumuru.

Acerca da correlação dos sistemas pseudo-binários feita por AZEVEDO (2007), a Tabela 87 apresenta os parâmetros de interação binária e o desvio médio absoluto em porcentagem obtidos destes sitemas.

Tabela 87 – Parâmetros de Interação dos Sistemas Pseudo-binários para a Equação de Soave-Redlich-Kwong

Sistemas	**Temp. (K)**	k_{ij}	l_{ij}	Δx **(% massa)**	Δy **(% massa)**
Ésteres etílicos do óleo de dendê/ CO_2	333,15	0,05047258	0,073727367	0,0639	0,0098
	353,15	0,065008948	-0,062648301	0,1127	0,0041
Ésteres etílicos do óleo de murumuru/ CO_2	333,15	0,088915535	0,095269632	0,1213	0,0018

Como pode ser visto, a equação de estado de Soave-Redlich-Kwong combinada com a regra de mistura Quadrática, conseguiu descrever com precisão os dados experimentais dos sistemas pseudo-binários estudados.

Em relação ao cálculo do ELV dos sistemas multicomponentes de Ésteres Etílicos dos Óleos de Dendê e Murumuru, as Tabelas 88 e 89 apresentam os desvios médios absolutos em porcentagem mássica para ambas as fases.

Tabela 88 – Desvios médios absolutos em porcentagem mássica dos sistemas multicomponentes dos ésteres etílicos de óleo de dendê/CO2 para a mistura modelo CO_2 (1)/ Etil Palmitato (2)/ Etil Estearato (3)/ Etil Oleato (4)/ Etil Linoleato (5)

T (K)	Δx_1	Δx_2	Δx_3	Δx_4	Δx_5	Δy_1	Δy_2	Δy_3	Δy_4	Δy_5
333,15	2,368	0,893	0,171	1,060	0,282	0,487	0,161	0,034	0,226	0,066
353,15	17,05	6,559	1,297	7,002	2,189	0,197	0,147	0,006	0,039	0,009

Tabela 89 – Desvios médios absolutos em porcentagem mássica do sistema multicomponente dos ésteres etílicos de óleo de murumuru/CO2 para a mistura modelo CO_2 (1)/ Etil Laurato (2)/ Etil Miristato (3)/ Etil Estearato (4)/ Etil Oleato (5)

T (K)	Δx_1	Δx_2	Δx_3	Δx_4	Δx_5	Δy_1	Δy_2	Δy_3	Δy_4	Δy_5
333,15	18,471	9,798	6,681	0,586	1,404	1,213	0,765	0,388	0,017	0,044

Em relação aos sistemas multicomponentes de ésteres etílicos do óleo de dendê, a predição do ELV, utilizando os parâmetros de interação dos sistemas binários ajustados com a EDE SRK combinada com a regra de mistura Quadrática apresentaram resultados com desvios abaixo de 3%, em ambas as fases, para a isoterma de 333,15 K, aumentado o desvio para a temperatura de 353,15 K.

Para o sistema multicomponente de ésteres etílicos do óleo de murumuru, a falta dos parâmetros de interação dos sistemas binários CO_2/Etil Laurato e CO_2/Etil Miristato, que representam 89,2% da mistura, fez que o cálculo do equilíbrio não conseguisse representar a fase líquida.

Então, percebe-se a necessidade de parâmetros de interação de sistemas binários que representem a mistura multicomponente que se necessita estudar, pois com estes parâmetros de interação binária já possível obter resultados precisos do cálculo do ELV utilizando equações de estado a altas pressões.

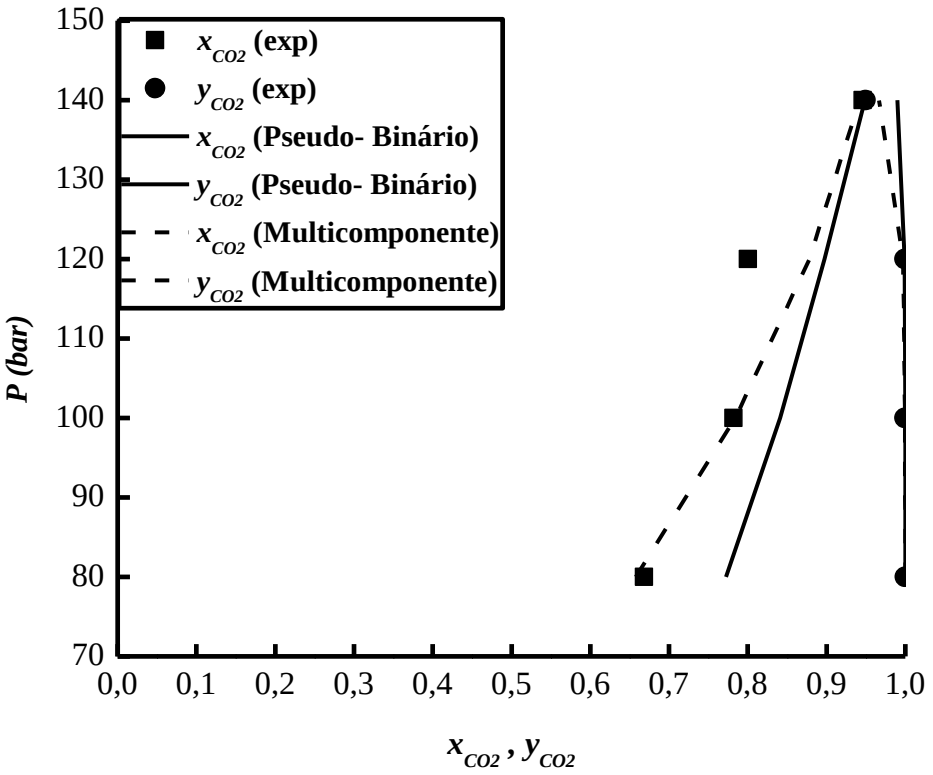

Figura 22 – Equilíbrio Líquido-Vapor calculado pela EDE SRK combinada com a regra de mistura Quadrática para o sistema pseudo-binário e multicomponente dos ésteres etílicos do óleo de palma a 333,15K.

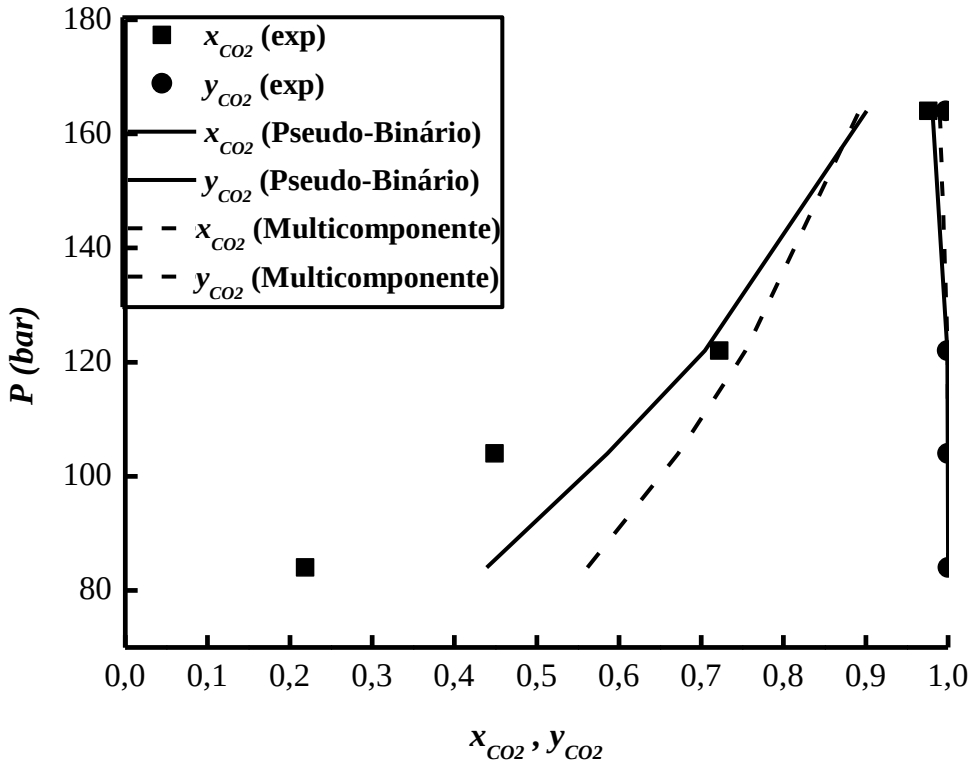

Figura 23– Equilíbrio Líquido-Vapor calculado pela EDE SRK combinada com a regra de mistura Quadrática para o sistema pseudo-binário e multicomponente dos ésteres etílicos do óleo de palma a 353,15K

6 CONCLUSÕES

A tecnologia supercrítica utilizando dióxido carbono como solvente vem sendo largamente aplicada em processos envolvendo produtos naturais, como fracionamento e extração de óleos vegetais.

Sabendo que o sucesso da aplicação dessa tecnologia depende fortemente do conhecimento sobre a termodinâmica do equilíbrio de fases entre os constituintes das misturas, este trabalho visou primeiramente estabelecer uma base de dados de parâmetros de interação binária entre diversos componentes dos óleos vegetais em CO_2 empregando equações de estado cúbicas, e regras de mistura com 2 e 3 parâmetros, onde chegou-se às seguintes conclusões:

- As equações de estado cúbicas PR e SRK mostraram eficiência na correlação dos dados de equilíbrio dos sistemas binários envolvendo componentes dos óleos vegetais em CO_2 supercrítico.
- Para a maioria dos sistemas binários o ajuste dos dados experimentais com as regras de mistura com dois parâmetros de interação binária obtiveram bons resultados e equivalentes quando comparados com as regras de mistura com três parâmetros.
- A regra de mistura Quadrática obteve bons resultados quando comparada com a regra de mistura de Mathias-Klotz-Prausnitz de dois e três parâmetros de interação binária.

Para sistemas multicomponentes:

- A equação de estado SRK combinada com as regras de mistura Quadrática e MKP2 modelaram adequadamente os sistemas aos quais foram possíveis correlacionar no programa PE, obtendo assim coeficientes de distribuição de acordo com os publicados pela literatura.
- Os dados correlacionados pelo programa EDEflash com a equação de estado SRK combinada com a regra de mistura Quadrática utilizando parâmetros de interação binária de sistemas multicomponentes em geral não obteve bons ajustes quando comparado com o uso de parâmetros de interação de sistemas binários.
- Em geral sistemas multicomponentes podem ser representados utilizando uma matriz de parâmetros de interação de sistemas binários.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADACHI, Y.; SUGIE, H. **A New Mixing Rule-Modified Conventional Mixing rule**. *Fluid Phase Equilibria*. v. 28, p. 103-118, 1986.

ARAÚJO, M. E. **Estudo do Equilíbrio de Fases para Sistemas Óleo Vegetal / Dióxido de Carbono Empregando a Equação de Peng-Robinson.** *Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos)* – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo, 1997.

ARAÚJO, M. E.; AZEVEDO-JR., C. M.; SANTOS, J. L.; PENA, M. V.; MEIRELES, M. A. A. **Programa Computacional para o Cálculo do Equilíbrio de Fases de Sistemas Multicomponentes empregando o Algoritmo Flash.** *Proceedings of XXVII Iberian Latin American Congress on Computational Methods in Engineering*, CD-ROM, p. 1-19, setembro, 2006.

ARAÚJO, M.E.; MEIRELES, M.A.A. EDEflash – **Computer Program for Thermodynamic Modelling of Multicomponent Systems.** *ChemistryPreprintServer (CPS)/chemeng/0107001*, 6 p., 2001.

AZEVEDO, F. F. M. **Determinação Experimental de Equilíbrio de Fases a Altas Pressões dos Sistemas Ésteres Etílicos de Óleo de Dendê e Ésteres de Óleo de Murumuru em Dióxido de Carbono**. Belém, 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) PPEQ/ITEC/UFPA, Belém, 2009.

AZMIR, J.; ZAIDUL, I. S. M.; RAHMAN, M. M.; SHARIF, K. M.; MOHAMED, A.;SAHENA, F.; JAHURUL, M. H. A.; GHAFOOR, K.; NORULAINI, N. A. N.; OMAR, A. K. M. **Techniques for extraction of bioactive compounds from plant materials: A review.** *Jounal of Food Engineering.* v. 117, p. 426-436, 2013

BHARATH, R.; INOMATA, H.; ARAI,K.; SHOJI, K.; NOGUCHI, Y. **Vapor-Liquid Equilibria for Binary Mixtures of Carbon Dioxide and Fatty Acid Ethyl Esters.** *Fluid Phase Equilibria.* v. 50, p. 315-327, 1989.

BHARATH, R.; YAMANE, S.; INOMATA, H.; ADSCHIRI, T.; ARAI, K. **Phase Equilibria Of Supercritical CO_2 - Fatty Oil Component Binary Systems.** *Fluid Phase Equilibria*. v. 83, p. 183-192, 1993.

BRUNNER, G. **Gas Extraction: An Introduction to Fundamentals of Supercritical Fluids and the Application to Separation Processes**. Springer, New York, 1994.

BRUNNER, G. **Supercritical Fluid: Technology and Application to Food Processing**. *Journal of Food Engineering*, v. 67, p. 21–33, 2005.

BRUNNER, G.; SAURE, C.; BUSS, DIETER. **Phase Equilibrium of Hydrogen, Carbon Dioxide, Squalene, and Squalane.** *Journal of Chemical & Engineering Data*. v. 54, p. 1598-1609, 2009.

CABALLERO, A.C.; HERNÁNDEZ, L.N.; ESTÉVEZ, L. A. **Calculation of Interaction Parameters for Binary Solid-SCF Equilibria Using Several EOS and Mixing Rules**. *Journal of Supercritical Fluids*. V.. 5, p. 283-295, 1992.

CARVALHO JÚNIOR, R. N. **Estudo do Desempenho da Equação de Peng Robinson para o Cálculo da Pressão de Vapor de Substâncias Termosensíveis.** *Dissertação (Curso de Mestrado em Engenharia Química)* – Faculdade de Engenharia Química. Universidade Federal do Pará. Belém, Pará. 2000.

CHANG, CHIEH-MING J.; LEE, MING-SHIAN; LI BOU-CHIN; CHEN, PO-YEN. **Vapor–Liquid Equilibria and Densities of CO_2 with Four Unsaturated Fatty Acid Esters at Elevated Pressures**. *Fluid Phase Equilibria*. v. 233, p. 56-65, 2005.

CHEN, C. C.; CHANG, C. M. J.; YANG, Po. W. **Vapor-Liquid Equilibria of Carbon Dioxide with Linoleic Acid, α-Tocopherol and Triolein at Elevated Pressures.** *Fluid Phase Equilibria,* v. 175, p. 107-115, 2000.

CONSTANTINOU, L.; GANI, R. **New Group Contribution Method for Estimating Properties of Pure Compounds**. *American Institute of Chemical Engineers (AIChE) Journal,* v. 40, p. 1697-1710, 1994.

CONSTANTINOU, L.; GANI, R.; O'CONNELL, J. P. **Estimation of the Acentric Factor and the Liquid Molar Volume at 298 K Using a New Group Contribution Method.** *Fluid Phase Equilibria,* v.103, p. 11-22, 1995.

CHUANG, M-H. **Enrichment of Vitamin E and Provitamin A from Crude Palm Oil with Supercritical Fluids.** *PhD Thesis*, Technische Universität Hamburg-Harburg, Hamburg, Germany, 2007.

CHUANG, M-H.; BRUNNER, G. **Concentration of Minor Components in Crude Palm Oil.** *Journal of Supercritical Fluids*. v. 37, p. 151-156, 2006.

CRAMPON, C., CHARBIT, G., NEAU, E**. High-Pressure Apparatus for Phase Equilibria Studies: Solubility of Fatty Acid Esters in Supercritical CO_2.** *Journal of Supercritical Fluids* v.l(16), p. 11-20, 1999.

FANG, T., GOTO, M., YUN, Z., DING, X., HIROSE, T. **Phase Equilibria for Binary Systems of Methyl Oleate-Supercritical CO_2 and α-Tocopherol-Supercritical CO_2**. *Journal Supercritical Fluids,* v. 30, p. 1-16, 2004.

FORNARI, T.; VÁZQUES, L.; TORRES, C.F.; SENÕRÁNS, F.J.; REGLERO,G. **Supercritical Fluid Extraction of Minor Lipids from Pretreated Vegetable Oil Deodorizer Distillates.** *Proceendings of I Iberoamerican Conference on Supercritical Fluids,* PROCIBA, 2007.

FORNARI, T.; VÁZQUEZ, L.; TORRES, C.F.; IBÁNEZ, E.; SENÕRÁNS, F.J.; REGLERO, G. **Countercurrent Supercritical Fluid Extraction of Different Lipid-type Materials: Experimental and Thermodynamic Modeling.** *Journal of Supercritical Fluids*. v. 45, p. 206-212, 2008.

GARLAPATI, C.; MADRAS, G. **Solubilities of palmitic and stearic fatty acids in supercritical carbon dioxide.** *Journal of Chemical Thermodynamics.* v. 42, p. 193-197, 2010.

GAST, K. **Enrichment of Vitamin E and Provitamin A from Palm Oil Derivates with Supercritical Fluids.** *Doctoral Thesis*, Technische Universität Hamburg-Harburg, Hamburg, Germany, 2005.

GAST, K.; JUNGFER, M.; SAURE, C.; BRUNNER, G. **Purification of Tocochromanols from Edible Oil.** *Journal of Supercritical Fluids.* v. 34 p. 17-25, 2005.

GUO, M.; ZHAO, E.; LU, B. C-Y. **Correlation of Phase Equilibria of Liquid Fatty Acids and Their Esters in Supercritical Carbon Dioxide.** *Industrial & Engineering Chemistry Research.* v. 37, p. 1586-1590, 1998.

HERRERO,M.; MENDIOLA, J. A.;CIFUENTES,A.; IBAÑEZ, E. **Supercritical fluid extraction: Recent advances and applications.** *Journal of Chromatography A.* v. 1217, p. 2495-2511, 2010.

HERRERO,M.; CASTRO-PUYANA, M.; MENDIOLA, J. A.; IBAÑEZ, E. **Compreesed fluids for the extraction of bioactive compounds.** *Trends in Analytical Chemistry.* v. 43, p. 67-83, 2013.

HERNANDÉZ, E. J.; SEÑORÁNS, F. J.; REGLERO, G.; FORNARI, T. **High-Pressure Phase Equilibria of Squalene + Carbon Dioxide: New Data and Thermodynamic Modeling**. *Journal of Chemical Engineering Data.* v. 55, p. 3606-3611, 2010

INOMATA, H.; KONDO, T.; HIROHAMA, S.; ARAI, K. SUZUKI, Y.; KONNO, M. **Vapour-Liquid Equilibria for Binary Mixtures of Carbon Dioxide and Fatty Acid Methyl Esters.** *Fluid Phase Equilibria*. v. 46, p. 41-52, 1989.

JOBACK K.G., REID R.C.; **Estimation of Pure-Component Properties from Group-Contributions.** *Chemical Engineering Commun*.v. 57, p. 233-243, 1987.

KWAK, T. Y., AND G. A. MANSOORI, **Van der Waals Mixing Rules for Cubic Equations of State. Applications for Supercritical Fluid Extraction Modeling**. *Chemical. Engineering. Science.*, v. 41**,** p. 1303, 1986.

LEE, B. I.; KESLER, M. G. **A Generalized Thermodynamic Correlation Based on Three-Parameter Corresponding States.** *American Institute of Chemical Engineers (AIChE) Journal*, v. 21(3), p. 510-527, 1975.

LI, J-H.; HUANG, Z.; WEI, J-L.; XU, L. **A new optimization method for parameter determination in modeling solid solubility in supercritical CO_2.** v. 344, p. 117-124, 2013.

LYDERSEN, A.L. **Estimation of Critical Properties of Organic Compounds**. Coll. Eng. Univ. Winsconsin, Engineering Experimental Station Rept. 3, Madison, WI, 1955.

LOCKEMANN, C.A. **High-pressure phase equilibria and densities of the binary mixtures carbon dioxide-oleic acid, carbon dioxide-methyl miristate, and carbon dioxide-methyl palmitate and of the ternary mixture carbon dioxide-methyl myristate-methyl palmitate.** *Chemical Engineering and Processing.* v. 33, p. 171-187, 1994.

MACHADO, N.T. **Fractionation of PFAD-Compounds in Countercurrent Columns using Supercritical Carbon Dioxide as Solvent.** *Doctoral Thesis*, Technische Universität Hamburg-Harburg, Hamburg, Germany, 1998.

MACHADO, N.T.; BRUNNER, G. **Separation of Saturated and Unsaturated Fatty Acids from Palm Fatty Acids Distillates in Continuous Multistage Countercurrent Colums with Supercritical Carbon Dioxide as Solvent: A Process Design Methodology**. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*. v. 17(4), p. 361-370, 1997.

MACHADO, N. T.; RODRIGUES, J. E.; ARAÚJO, M. E., FRANÇA, L. F., BRUNNER, G. **Phase Equilibria of Andiroba (*Carapa guianesis*) and Ucuuba (*Virola surinamensis*) Oils in Supercritical Carbon Dioxide: Experiments and Correlation**. *Proceedings of the II Iberoamerican Conference on Supercritical Fluids- PROSCIBA* , p. 1-10, Natal, RN, Brazil, 2010.

MATHIAS, P.M.; KLOTZ, H.C.; PRAUSNITZ, J.M. **Equation-of-State Mixing Rules for Multicomponent Mixtures: The Problem of Invariance**. *Fluid Phase Equilibria.* v. 67, p.31, 1991.

NELDER, J. A.; MEAD, R. **A Simplex Method for Function Minimization.** *Computer Journal*. v. 7, pp. 308-313, 1965.

PANAGIOTOPOULOS, A.Z.; REID, R.C. **High-pressure Phase Equilibria in Ternary Fluid Mixtures**. In: T.G. Squires and M.E. Paulaitis (Ed.*). Supercritical fluids: Chemical and Engineering Principles and Applications, ACS Symposium Series* 329, (pp. 101-129), Washington, 1987.

PENA, M. V.; AZEVEDO, F. F.M.; ARAÚJO, M. E.; **Cálculo do Equilíbrio de Fases de Constituintes da Transesterificação Enzimática de Óleos Vegetais em Dióxido de Carbono Pressurizado.** *I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, 2006, Brasília. Anais do I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel*. v. II. p. 235-240, 2006

PFOHL, O.; PETKOV, S.; BRUNNER, G. **PE 2000. A Powerful Tool to Correlate Phase Equilibra.** *Herbert Utz Verlag*- Wissenschaft, 2000.

PRAUSNITZ, J.M.; GUNN, R.D. **Volumetric Properties of Nonpolar Gaseous Mixtures**. *AIChE Journal*. v. 4, p. 430-435, 1958.

PRAUSNITZ, J.M.; LICHTENTHALER, R.N.; AZEVEDO, E.G. **Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria.** *2nd. Ed., Prentice-Hall*, New Jersey, 1986.

REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; POLING, B. E. **The Properties of Gases & Liquids**. Fourth Edition, McGraw-Hill, 1987.

REVERCHON, E.; De MARCO, I. **Supercritical fluid extraction and fractionation of natural matter.** *Journal of Supercritical Fluids.* v. 38, p. 146-166, 2006.

RUIVO, M.R.; COUTO, R.M.; SIMÕES, P.C. **High-Pressure Phase Equilibria of the Ternary System Oleic Acid + Squalene +Carbon Dioxide.** *J. of Chemical Engineering Data* v.52, p.566-570, 2007.

RUIVO, M. R.; PAIVA, A.; SIMÕES, P. **Phase Equilibria of the ternary system methyl oleate/squalene/carbon dioxide at high pressure conditions.** *Journal of Supercritical Fluids.* v.29, p. 77-85, 2004.

SADUS, R. J. **High Pressure Phase Behaviour of Multicomponent Mixture**. Elsevier, Amsterdam, 1992.

SIMÕES, P.C.; BRUNNER, G. **Multicomponent Phase Equilibria of an Extra-Virgin Olive Oil in Supercritical Carbon Dioxide.** *Journal of Supercritical Fluids* v. 9, p.75-81, 1996.

SILVA, W. A.; VARGENS, H. S.; COSTA, E. C.; SILVA, I. R.; LOPES, J. V. M.; MACHADO, N. T.; ARAÚJO, M. E. **Correlação Do Equilíbrio de fases de Sistemas Binários de Constituintes de Misturas com Bioativos e Dióxido de Carbono Supercrítico.** *Anais do 13º Encontro de Profissionais da Química da Amazônia.* v.1, p. 1-10, 2013.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**. Tradução Eduardo Mach Queiroz, Fernando Luiz Pellegrini Pessoa. – Rio de Janeiro: LTC, 2007.

SHIBATA, S. and SANDLER, S., **Critical Evaluation of Equation of State Mixing Rules for the Prediction of High-Pressure Phase Equilibria**. *Industrial & Engineering Chemistry. Research*. v. 12, p 28, 1893 (1989).

STOLDT, J.; BRUNNER, G. **Phase Equilibrium Measurements in Complex Systems of Fats, Fat Compounds and Supercritical Carbon Dioxide.** *Fluid Phase Equilibria*, v. 146, p. 269-295, 1998.

TREBBLE, M.A. **Correlation of VLE Data for Binary Mixtures of 1-Alkanols and Normal Hexane with the Trebble-Bishnoi Equation of State**. *Fluid Phase Equilibria*.v. 42, p. 117-128, 1988.

VALDERRAMA, J.O. **The State of the Cubic Equations of State.** *Industrial & Engineering Chemistry Research*. v. *42*, p. 1603-1618, 2003.

VARGENS, H. S; AZEVEDO, F. F. M; ARAÚJO, M. E. **Correlação do Equilíbrio de Fases entre constituintes de Óleos Vegetais e Dióxido de Carbono Supercrítico. In:** *Anais do XVIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química*, p. 266, Foz do Iguaçu, PR, 2010.

WEBER, W.; PETKOV, S.; BRUNNER, G. **Vapour-Liquid Equilibria and Calculations Using the Redlich-Kwong-Aspen Equation of State for Ttristearin, Tripalmitin and Ttriolein in CO_2 and Propane.** *Fluid Phase Equilibria*, v.158-160, p. 695- 706, 1999.

YAU, J-S.; CHIANG, Y-Y.; SHY, D-S.; TSAI, F-N. **Solubilities of Carbonn Dioxide in Carboxylic Acids under High Pressures.** *Journal of Chemical Engineergin of Japan* v.25(5), p. 544-548, 1992.

YU, ZER-RAN; RIZVI, SYED S. H. **Phase Equilibria of Oleic Acid, Methyl oleate and Anhydrous milk Fat in Supercritical Carbon Dioxide.** *Journal of Supercritical Fluids*. v. 5. p. 114-122, 1992.

ZEMANSKY, M. W; DITTMAN, R. H. **Heat and Thermodynamics.** McGraw-Hill, 6th edition, 1981.

ZOU, M.; YU, Z-R.; KASHULINES, P.; RIZVI, S.S.H.; ZOLLWEG, J.A. **Fluid-Liquid Phase Equilibria of Fatty Acids and Fatty Acid Methyl Esters in Supercritical Carbon Dioxide.** *Journal of Supercritical Fluids*. v. 3, n. 1, p. 23-28, 1990.

ZOU, M.;YU, Z. R.; RIZVI, S. S. H; ZOLLWEG, J. A. **Fluid-Liquid Equilibria of Ternary Systems of Fatty Acids and Fatty Acids Esters in Supercritical CO_2.** *Journal of Supercritical Fluids*. v. 3, n. 1, p. 85-90, 1990.

ZUDKEVITCH, D. and JOFFE, J. **Correlation and Prediction of Vapor-Liquid Equilibria with the Redlich-Kwong Equation of State**. *American Institute Chemical Engineers Journal*. v.16(1), p. 112-119, 1970.